

**Über die antioxydative
Wirkung von Gewürzextrakten und
Gewürzextraktbestandteilen
in Schweineschmalz**

Gisela Lotter

1971



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553801_0026

Aus dem Institut für Nahrungsmittelkunde
der Tierärztlichen Fakultät der Universität München

Vorstand: Prof. Dr. L. Kotter

ÜBER DIE ANTIOXYDATIVE WIRKUNG VON
GEWÜRZEXTRAKTEN UND GEWÜRZEXTRAKT-
BESTANDTEILEN IN SCHWEINESCHMALZ

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der veterinär-medizinischen Doktorwürde
der Tierärztlichen Fakultät der Ludwig-Maximilians-Universität
München

von

Gisela Lotter

aus

Obergünzburg

München 1971

Gedruckt mit Genehmigung der Tierärztlichen Fakultät
der Universität München

Dekan: Prof. Dr. B. Vollmerhaus

Referent: Dr. L. Kotter

Korreferent: Prof. Dr. A. Schmid

Tag der Promotion: 5. 2. 1971



III

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
A. Vorbemerkung	2
B. Literatur	5
I. <u>Arten des Fettverderbs</u>	5
1. Chemische Ursachen des Fettverderbs	5
a) Hydrolyse der Glyceride	5
b) Autoxydation	6
c) Fischigkeit emulgierter Fette	9
2. Biologische Ursachen des Fettverderbs	10
a) Enzymatische Fetthydrolyse	10
b) Lipoxydase und hämatinkatalysierte Fettoxydation	10
c) Ketonranzigkeit	11
II. <u>Antioxydantien</u>	12
III. <u>Synergisten</u>	18
IV. <u>Wirkungsmechanismus von Antioxydantien und Synergisten</u>	20
V. <u>Antioxydative Wirkung von Gewürzen</u>	24
VI. <u>Prooxydantien</u>	31
VII. <u>Ätherische Öle einzelner Gewürzpflanzen</u>	36

	Seite
VIII. <u>Nachweismethoden des Fettverderbs</u>	40
1. Organoleptische Prüfung	41
2. Chemische Nachweismethoden	41
a) Peroxidzahl (POZ) nach WHEELER	41
b) Säurezahl	43
3. Physikalische Nachweismethoden	44
a) UV-Absorptionsanalyse	44
b) Differenz-UV-Absorptionsanalyse	47
4. Physikalisch-chemische Nachweismethode	48
UV-Destillationsmethode nach SEDLACEK	48
C. Eigene Untersuchungen	52
I. <u>Versuch mit Gewürzextrakten</u>	52
1. Material und Arbeitsmethode	52
2. Ergebnisse	55
II. <u>Versuch mit ätherischen Ölen</u>	63
1. Material und Arbeitsmethode	63
2. Ergebnisse	63
III. <u>Versuch mit Gewürzextrakten, aus denen das ätherische Öl entfernt wurde</u>	71
1. Material und Arbeitsmethode	71
2. Ergebnisse	71

IV. Versuch mit Gewürzextrakten, einem Extraktionsrückstand von Rosmarin und selbst hergestellten Fraktionen des <u>Rosmarinextrakts</u>	80
1. Material und Arbeitsmethode	80
2. Ergebnisse	82
V. Versuch mit aufgetrenntem Muskatnuß- <u>extrakt in Fraktionen und Segmente</u>	89
1. Material und Arbeitsmethode	89
2. Ergebnisse	91
VI. Versuch mit aufgetrenntem Salbeiex- <u>trakt in Fraktionen und Segmente</u>	99
1. Material und Arbeitsmethode	99
2. Ergebnisse	100
VII. Versuch mit aufgetrenntem Rosmarin- <u>extrakt in Fraktionen und Segmente</u>	109
1. Material und Arbeitsmethode	109
2. Ergebnisse	109
D. D i s k u s s i o n	118
E. Z u s a m m e n f a s s u n g	125
F. L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s	129

E i n l e i t u n g

Ranzige Fette und ranzige fetthaltige Lebensmittel sind im allgemeinen als verdorben, zumindest im Genußwert gemindert anzusehen. Nachdem heute an die Lagerfähigkeit von Lebensmitteln nicht nur bei Spezialerzeugnissen hohe Anforderungen gestellt werden, sondern auch bei einer Reihe von bisher nur als Frischware in den Verkehr kommenden Produkten, kommt der Fettstabilisierung eine besondere Bedeutung zu.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten deshalb durch gezielte Raffination aus Gewürzen gewonnene Bestandteile auf ihre antioxydative Wirkung an Schweineschmalz geprüft werden. Die Versuche sollten Hinweise für die Stabilisierung von Fetten in länger zu lagernden Fleischerzeugnissen geben.

A. V o r b e m e r k u n g

Allgemeines über Gewürze

Gewürze sind stark aromatische, oft scharf schmeckende Pflanzenteile, die, in geringer Menge der Nahrung zugesetzt, ihren Geschmack verbessern, den Appetit und die Absonderung von Speichel und Magensaft anregen und dadurch die Verdauung fördern. Eine spezifische Wirkung von Gewürzen wurde außerdem auf die Gallensekretion, auf die Herztätigkeit und auf die periphere Durchblutung festgestellt (36,37).

Unter Gewürzen versteht man - im Gegensatz zu den im frischen Zustand verwendeten Gewürzkräutern - getrocknete, lagerfähige Pflanzenteile: Wurzeln, Wurzelstöcke, Rinden, Kräuter, Blätter, Blüten, Früchte oder Samen, deren charakteristisches Aroma meist auf der Anwesenheit ätherischer Öle, in einzelnen Fällen auch kristallisierender Duftstoffe (Vanillin, Cumarin) oder auf verschiedenen scharf schmeckenden Stoffen, wie z. B. Piperin, Capsaicin und Gingerol beruht (108).

In mikrobiologischer Hinsicht kommt den Gewürzen eine nicht geringe Bedeutung zu. Bei den meisten sich im Handel befindlichen Naturgewürzen ist eine starke saprophytäre Keimansammlung vorhanden. Die Keimflora ist sehr verschiedenartig. Für die Praxis der Lebensmittelherstellung ist deshalb weniger die Gesamtkeimzahl von Bedeutung, sondern vielmehr der Anteil an Mikroorganismen, die in der Lage sind, Lebensmittel zu zersetzen (17). Vor allem in Fleischerzeugnissen, die ein gutes Nährmedium für Mikroben sind, stellen sie für die Haltbarkeit eine große Belastung dar.

Eine besondere Rolle spielen sie bei der Herstellung von gereiften Produkten, z. B. Rohwürsten, weil sie bei entsprechend hohen Keimgehalten zu mikrobiellbedingten Fehlfabrikaten führen können.

Auf der anderen Seite kann man bei einigen Gewürzen auch bakterizide oder zumindest bakteriostatische Wirkungen beobachten. Dies gilt unter anderem für Cardamom, Kümmel, Koriander, Piment, Muskatnuß, Thymian, Paprika, Lorbeerblatt, Majoran und Pfeffer. Vor allem Knoblauch ist für seine keimhemmende Wirkung bekannt (16,62). Sein antibiotischer Inhaltsstoff ist das Allicin, ein Allyl-ester der Allylthiosulfinsäure (10,11). Es soll hundertfach stärker wirken als Phenol und alle anderen Pflanzen in dieser Wirkung übertreffen (98).

Eine weitere Schutzwirkung von Gewürzen in Lebensmitteln ist die Hemmung, d. h. die Verzögerung des Fettverderbs. Die Gewürze mit stärkster antioxydativer Wirkung sind Rosmarin, Salbei und Muskatnuß. Der Schutz vor Autoxydation stellt ein vorrangiges Problem der Lebensmittel-frischhaltung dar. Dies gilt für alle Fette und fetthaltigen Lebensmittel, hier wiederum vor allem für Rohwürste, soweit an sie besondere Haltbarkeitsforderungen gestellt werden.

Es hat sich gezeigt, daß Gewürze positive und negative Effekte entfalten können. Es ist deshalb Aufgabe der Forschung, durch bestimmte Behandlungsmethoden des Muttergewürzes unerwünschte Effekte durch bestimmte Inhaltsstoffe auszuschalten und wertbestimmende Faktoren in möglichst hohem Maße anzureichern.

Zur Senkung gegebener Keimgehalte stehen physikalische und chemische Behandlungsverfahren zur Verfügung. Von den

physikalischen Entkeimungsverfahren würde die Kaltsterilisation mit ionisierenden Strahlen am meisten befriedigen. Nach § 4 c LMG dürfen Lebensmittel nur dann mit ionisierenden oder ultravioletten Strahlen behandelt werden, wenn dies ausdrücklich zugelassen ist. Für Gewürze besteht eine derartige Zulassung nicht. Eine Sterilisation durch hohe Temperaturen würde die wertbestimmenden Inhaltsstoffe der Gewürze gefährden. Die antioxydative Wirkung von Gewürzen soll zwar noch nach Erhitzung auf 275 - 280° C erhalten bleiben, aber die ätherischen Öle und andere leicht flüchtige und leicht zersetzbare Substanzen, die wesentlich zum Aroma des jeweiligen Gewürzes beitragen, würden verloren gehen.

Als chemisches Verfahren zur Herabsetzung des Keimgehalts wird die Behandlung mit bakterizid wirkenden Gasen, vor allem Äthylen- und Propylenoxid angewandt. Durch die Extraktion von Naturgewürzen bei chemisch-physikalischen Verfahren, werden sowohl Ballaststoffe wie Stärke- und Ligninbestandteile abgetrennt, als auch, je nach Extraktionsmethode, der Keimgehalt bis auf Null gesenkt. Vor allem sollen aber die antioxydativ wirkenden Inhaltsstoffe von Gewürzen bei der Extraktion mitgewonnen werden. Dazu sind neben chemischen Analysen auch technologische Untersuchungen nötig, um festzustellen, welche Fraktionen im besonderen Maße geeignet sind, den Fettverderb in Lebensmitteln zu verzögern.

B. L i t e r a t u r

I. Arten des Fettverderbs

Durch innere und äußere Einwirkungen erleiden Fette und Öle geschmacklich wahrnehmbare Veränderungen, die von Geschmacksumschlag über die Ranzigkeit bis zur völligen Ungenießbarkeit führen. Zu den inneren Faktoren zählen die Art und die physikalische sowie chemische Beschaffenheit des Fettes; zu den äußeren Faktoren Einwirkungen wie Licht, Luft, Wasser, Erhitzen und die Tätigkeit von Mikroorganismen.

Zu Beginn der wissenschaftlichen Erforschung des Fettverderbs charakterisierte man die Art des Verderbens nach Geschmacks- und Geruchsunterschieden, wie Parfümranzigkeit, Talgigkeit, Seifigkeit, Fischigkeit und anderen Begriffen. Heute wird die Einteilung nach TÄUFEL(116) allgemein akzeptiert, der die Ursachen des Fettverderbs und die chemische Zusammensetzung der Umwandlungsprodukte gleichermaßen berücksichtigt.

1. Chemische Ursachen des Fettverderbs

a) Hydrolyse der Glyceride

Fette können durch Wasser im Überschuß bei höheren Temperaturen auch ohne Katalysatoren in Fettsäuren und Glycerin gespalten werden. Katalytisch wirken freie Fettsäuren, Phosphatide, Monoglyceride und Metallseifen. Pro 10°C Temperaturerhöhung verdoppelt sich die Spaltungsgeschwindigkeit. Bei genügend langer Lagerung können bei raffinierten Ölen, die bei Zimmertemperatur maximal 0,10 % Wasser enthalten, mehr als

1 % freie Fettsäuren gebildet werden. Dieses Quantum bewirkt bei Ölen der Öl- und Linol-säurereihe nur eine geringe Geschmacksverschlechterung, reicht aber bei Fetten der Cocosfettgruppe aus, sie völlig ungenießbar zu machen (81).

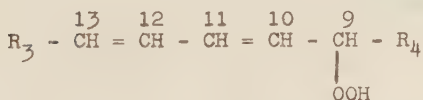
b) Autoxydation

Unter Autoxydation versteht man die Reaktion eines Stoffes mit molekularem Sauerstoff. Wenn während dieser Reaktion Stoffe entstehen, die den Prozess beschleunigen, spricht man von einer autokatalytischen, andernfalls von einer nicht autokatalytischen Autoxydation. Fette, auf die Sauerstoff einwirkt, unterliegen einer autokatalytischen Autoxydation. Die Geschwindigkeit der autokatalytischen Autoxydation nimmt proportional der Menge der entstandenen Oxydationsprodukte zu. Der autoxydative Verderb vollzieht sich um so leichter, je ungesättigter die Fette sind. Durch Licht, ionisierende Strahlen, Metallkatalysatoren, wie Kupfer, Mangan, Kobalt und Eisen u. a. Prooxydantien wird er beschleunigt, durch natürliche oder künstliche Antioxydantien, meistens Verbindungen von phenolischem Charakter, gehemmt (81).

Über die sehr komplexen Vorgänge, die bei der Autoxydation ablaufen, sind eine Reihe von Theorien aufgestellt worden, von denen sich die von FARMER(26,27) geäußerten Ansichten allgemein durchsetzen. Danach wird unter Energiezufuhr die schwächste CH-Bindung der Fettsäure in α -Stellung zur Doppelbindung homolytisch gespalten. Durch

Anlagerung des Biradikals Sauerstoff an das entstandene Fettsäureradikal $R^{\bullet}$ resultiert ein Peroxid-Radikal $ROO^{\bullet}$, das der Methylengruppe einer weiteren Fettsäuremolekel ein Wasserstoff-Atom entreißen kann, wobei als relativ beständiges Primärprodukt ein Hydroperoxid $ROOH$ und ein neues Fettsäureradikal $R^{\bullet}$ auftritt. Durch Sauerstoffaufnahme entsteht wiederum ein Peroxid-Radikal $ROO^{\bullet}$, das durch Reaktion mit einer neuen Fettsäuremolekel die Kettenreaktion in Gang hält.

Nach der Theorie von FARMER treten die Radikale in mehreren Resonanzformen auf. Das bedeutet, daß für jede ungesättigte Fettsäure eine Vielzahl von Hydroperoxiden möglich ist. Zum Beispiel bilden die Methyl-lineoleathydroperoxide drei isomere Formen, die in der 9-, 11- oder 13-Stellung substituiert sind. Zwei dieser Formen, nämlich die 9- und die 13-Hydroperoxidverbindung, haben eine konjugierte Doppelbindung. Dazu folgendes Beispiel:



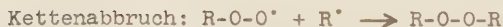
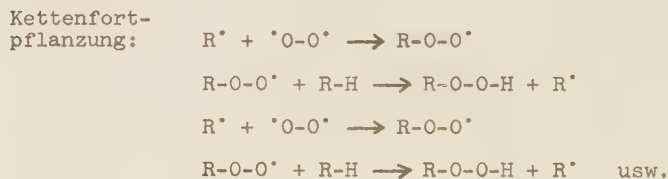
Diese Art der Hydroperoxide hat ein Absorptionsmaximum, die sogenannte Dienbande bei 230 nm. FRANKEL(29) konnte die Existenz dieser Verbindungen nachweisen.

Peroxid-Radikal $ROO^{\bullet}$ und Hydroperoxid $ROOH$ können in mannigfacher Weise weiterreagieren. Das Hydro-

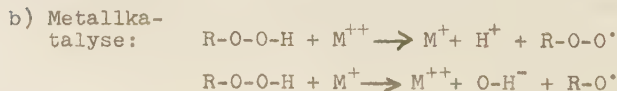
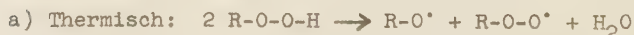
peroxid z. B. kann thermisch oder durch Metallkatalyse in weitere Radikale zerfallen, die ihrerseits zur Fortsetzung der Kette beitragen. Die Hydroperoxide sind also sowohl als Reaktionsprodukte, wie auch - durch ihren Zerfall in Radikale - als Katalysatoren aufzufassen; die Oxydation hat also einen autokatalytischen Verlauf.

Auch peroxydische Verbindungen wirken radikalbildend. Das erklärt die Tatsache, daß sehr geringe Mengen autoxydierten Fettes genügen, um nichtranzige Fette zu verderben. Durch die Nähe der Doppelbindungen werden die CH-Bindungen so sehr aktiviert, daß eine Radikalbildung leichter erfolgt als unter normalen Bedingungen (81).

R = olefinische Fettsäure



Radikalischer Zerfall:



Der Kettenabbruch erfolgt beispielsweise durch Reaktion der Kettenträger, z. B. $\text{ROO}^\bullet$ und $\text{R}^\bullet$ oder $\text{R}^\bullet$ und $\text{R}^\bullet$ miteinander oder auch durch sogenannte Oxydationsinhibitoren (Antioxydantien) zu inaktiven Produkten.

In späteren Abschnitten der Autoxydation können die intermediären Hydroperoxide entweder in Richtung eines Abbaus (Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Wasser, gasförmige Produkte) oder eines Aufbaues (Polymerisation) reagieren. Diese Stoffe werden als Sekundärprodukte der Autoxydation bezeichnet.

Diejenigen Sekundärprodukte, die durch Spaltung entstehen, bestehen aus kurzkettigen, flüchtigen, monomeren Produkten - in der Regel Carbonylverbindungen - die sich durch ausgeprägten Geruch und Geschmack auszeichnen und aus nichtflüchtigen Spaltungsprodukten, die sowohl monomer sind, wie z. B. Aldehydcarbonsäuren, als auch dimer und polymer. Diese Verbindungen sind in der Regel geruch- und geschmacklos.

c) Fischigkeit emulgierter Fette

Diese Art des Fettverderbs tritt auf in Butter, Margarine, Mayonnaise und anderen emulgierten Fetten. Sie entwickelt sich besonders stark bei hohem Salzgehalt und niedrigem pH-Wert in Gegenwart von Phosphatiden, die in Butter immer und meistens auch in Margarine vorhanden sind. Träger des fischigen Geschmacks ist das Trimethylaminoxid. Es entsteht durch Oxydation des Trimethylamins,

das sich aus Phosphatiden abspaltet (79).

2. Biologische Ursachen des Fettverderbs

a) Enzymatische Fetthydrolyse

In Pflanzenölen sind mitunter Lipasen - fettspaltende Enzyme - vorhanden, die fähig sind, in Gegenwart von Wasser schon bei niedrigerer Temperatur die Fette in Glycerin und freie Fettsäuren aufzuspalten. Der tierische Organismus produziert hydrolytische Enzyme für die Fettverdauung, z. B. die Pankreaslipase. Bei der Raffination von Ölen und Fetten werden diese Enzyme zerstört; dennoch wird in fetthaltigen Lebensmitteln häufig lipolytische Verderbenheit angetroffen und zwar dann, wenn diese von lipasebildenden Schimmelpilzen oder lipasereichen Bakterien befallen sind (81).

b) Lipoxydase- und hämatinkatalysierte Fettoxydation

Lipoxydase und Hämatinverbindungen sind Biokatalysatoren der Fettautoxydation, die in tierischen und pflanzlichen Gewebezellen vorkommen. Der oxydative Abbau der Fette kann dadurch weitaus stärker sein, als bei der nichtkatalysierten oder durch Metallspuren katalysierten Autoxydation (114). Bei Hämatinverbindungen hängt die prooxydative Aktivität vom Grad der Ungesättigtheit der beteiligten Lipide, der Katalysatorkonzentration und vom Reaktionsmilieu ab (89).

Die Lipoxydase katalysiert nur die Autoxydation von mehrfach ungesättigten Fettsäuren mit cis-Doppelbindungen in 1,4-Stellung. Die Oxydations-

geschwindigkeit hängt nicht wie bei der chemischen Autoxydation von der Zahl der Doppelbindungen ab, sondern ist für Linol-, Linolen- und Arachidonsäure gleich. Wie die Lipase kommt die Lipoxydase in raffinierten Fetten nicht vor, man nimmt aber an, daß sie durch lipoxydasebildende Pilze und Bakterien entstehen kann und es somit zu einem biologisch-oxydativen Verderben von Fetten kommen kann (81).

c) Ketonranzigkeit

Die Ketonbildung ist auf wenige Fette, wie Cocos-, Palmkern- und Butterfett beschränkt und in den meisten Fällen auf die Aktivität von Schimmelpilzen zurückzuführen. Sie ist mit einem aufdringlichen, an Parfüm erinnernden Geruch - man spricht deshalb auch von Parfümranzigkeit - und einem seifigen Geschmack verbunden. In Fett-Wasser-Emulsionen, wie Margarine und Butter, bilden sich bei fehlerhafter Herstellung Schimmelpilze, die Ketonranzigkeit verursachen. Durch verbesserte Fabrikationsverfahren wird Ketonranzigkeit heute nur noch sehr selten angetroffen (81).

II. Antioxydantien

Der Schutz vor Autoxydation stellt ein wichtiges Problem der Lebensmittelfrischhaltung dar. Fette, die sehr viel essentielle Fettsäuren enthalten, werden am schnellsten autoxydativ verändert. Zum Teil entstehen dabei sogar toxische Produkte. Außerdem ist der Schutz von physiologisch wertvollen Fettbegleitstoffen, wie Carotinoiden, Phosphatiden und Sterinen von hoher Bedeutung (88).

Die Antioxydantien gehören chemisch gesehen den verschiedensten Stoffgruppen an. Die bedeutendsten unter ihnen haben Hydroxylgruppen am Ringsystem und werden der Einfachheit halber als phenolische Verbindungen bezeichnet. Man unterscheidet natürliche und synthetische Antioxydantien. Der Gehalt an natürlichen Schutzstoffen in pflanzlichen Ölen übersteigt den in tierischen Fetten um ein Vielfaches. Bei industriellen Veredlungsprozessen werden diese aber oft zerstört. Daraus resultieren Fette von verringerter Lagerfähigkeit. Soll das Entstehen von unerwünschten Geruchs- und Geschmacksstoffen auch bei längerer Lagerung verhindert werden, so ist es notwendig, Antioxydantien zuzusetzen. In der Bundesrepublik Deutschland existiert keine Verordnung, die sich speziell mit der Zulassung von Antioxydantien befaßt. Es sind aber in verschiedenen Rechtsvorschriften eine Reihe von Stoffen zugelassen, die antioxydative Wirkung haben (FleischVO § 1 Nr. 1 Abs. 3); darüber hinaus können Stoffe mit antioxydativer Wirkung verwendet werden, die nicht als Fremdstoffe gemäß § 4 a LMG verboten sind (z. B. *d*-Tokopherol). In verschiedenen anderen Ländern dürfen sowohl natürliche als auch synthetische Antioxydantien zugesetzt werden.

Wenn Antioxydantien zur Stabilisierung von Fetten zugesetzt werden sollen, müssen sie nach RAEITHEL folgende Voraussetzungen erfüllen (93):

1. Sie dürfen nicht toxisch sein;
2. Sie sollen bereits in geringer Konzentration (0,01 - 0,05 %) hochwirksam sein;
3. Sie dürfen Geruch, Geschmack und Farbe des Lebensmittels nicht beeinflussen;
4. Sie müssen soweit fettlöslich sein, daß ihre homogene Verteilung in der Fettphase gewährleistet ist;
5. Sie sollen bei Verarbeitungsprozessen, z. B. beim Backen, beständig sein ("Carry-through-Effekt").

Eine große Anzahl synthetischer und natürlicher Antioxydantien sind bekannt. Hier wird von den vielen künstlichen Inhibitoren wie Butylhydroxytoluol (BHT), die Ester der Gallussäure u. a. nur Butylhydroxyanisol (BHA) beschrieben, das in dieser Arbeit als Vergleichssubstanz zu den in den Gewürzen enthaltenen natürlichen Antioxydantien verwendet wurde.

Butylhydroxyanisol (BHA)

Handelsübliches BHA ist ein Gemisch aus zwei Isomeren, nämlich dem 2- und dem 3-Butyl-4-hydroxyanisol. Der jeweilige Anteil der Isomeren ist variabel und scheint von der Art der Herstellung abzuhängen.

BHA ist ein sehr wirksames Antioxydans und hat neben BHT den ausgeprägtesten Carry-through-Effekt. Das 3-Butyl-4-hydroxyanisol ist wirksamer als das 2-Isomer oder das handelsübliche Gemisch (107,63). BHA ist gut fettlöslich, ist hitzebeständig - es zersetzt sich erst

bei Temperaturen um etwa 200°C (70) - und der phenolische Geruch ist bei Konzentrationen, wie sie normalerweise in Nahrungsprodukten Verwendung finden, nicht mehr wahrzunehmen. Um eine eventuelle Geruchsbeeinflussung vollkommen auszuschalten, wird die Zugabe von Vanillin empfohlen (33).

Die vergleichsweise niedere Toxizität von phenolischen Antioxydantien, einschließlich BHA wurde in Rußland erforscht (55). Die LD_{50} von BHA beträgt bei Ratten 2,9 g, bei Mäusen 1,25 g/kg Körpergewicht. Es wird allein oder in Kombination mit anderen Antioxydantien und Synergisten in tierischen Fetten und fetthaltigen Produkten angewandt. Infolge des starken Carry-through-Effektes ist BHA besonders für fetthaltiges Gebäck und Kartoffelchips geeignet (107). Der Gebrauch zusammen mit anderen Antioxydantien, wie Nordihydroguajaretsäure, Propylgallat, Hydrochinon, Tokopherol und verschiedenen Harzen, sowie anderen Stoffen, die fähig sind die Oxidation zu verzögern, werden in der Literatur beschrieben (25). Geeignete Synergisten für BHA sind Zitronensäure, Äthylphosphat, Triäthylphosphat, Methionin, Lecithin und Thiodipropionsäure (25). Antioxydative Wirkstoffkombinationen, die auf BHA basieren, wurden u. a. mit gutem Erfolg bei Schweinefleisch, Truthahnfleisch (68), verschiedenen Fischölen (68,75) und Austern (99) ausprobiert. Etwa 50 % des in den USA hergestellten Schweineschmalzes enthält BHA (107). Mischungen, die BHA enthalten, werden auch erfolgreich zum Schutz von Vitamin A-Präparaten eingesetzt (60). BHA und Propylgallat kombiniert wirken in Schweineschmalz besser, als jede Komponente für sich allein (73).

Der Zeitpunkt des Zusatzes zum Fett ist von praktischer

Bedeutung. SIMS und HILFMAN(106) fanden heraus, daß BHA zu Schweineschmalz und Rinderfett während der Herstellung zugegeben werden sollte, während andere Autoren den Zusatz nach der Herstellung wirkungsvoller fanden (32).

Zu den wichtigsten natürlichen Antioxydantien gehören Tokopherol (Vitamin E), Sesamol aus Sesamsamen, Gossypol aus Baumwollsaatöl, Conidendrin und Norconidendrin aus Koniferenwurzeln, die Nordihydroguajaretsäure des Kreosotbusches, Guajakharz, Dihydrokaffeesäure aus Kaffeebohnen und Flavonoide, wie z. B. Quercetin und viele andere (25).

Tokopherol

Tokopherole können nur im pflanzlichen, nicht im tierischen Organismus gebildet werden. Im menschlichen und tierischen Körper finden sie sich durch Nahrungs- bzw. Futteraufnahme. Im lebenden Organismus verhindern sie die Bildung von Peroxiden, d. h. sie verhindern das Auftreten von toxischen Produkten infolge von Fettsäureoxydation und möglicherweise auch von bestimmten Sterinen (25). Tokopherolmangel, eine Avitaminose, bewirkt die "yellow fat disease" (18). GRAU und FLEISCHMANN(38) berichteten, daß sich Schweineschmalz von Tieren mit Vitamin-E-Zufütterung geschmacklich besser hielt, als über den gleichen Zeitraum geprüfte Kontrollschmalzproben.

In der Natur kommen sieben verschiedene Tokopherole vor. Die Einteilung geht von α bis η . LEA und WARD(67) sowie KAUFMANN und Mitarbeiter(59) haben ausführliche Angaben über die antioxydative Wirkung der Tokopherole gemacht. Die antioxydative Wirkung der Tokopherol-Iso-

meren nimmt von α nach γ zu. Für den lebenden Organismus ist die Vitaminwirkung des α -Tokopherols (Vitamin E) zweimal größer als die von β und γ -Tokopherol. Für die Anwendung von Tokopherol zur Stabilisierung von Fetten gegen Autoxydation ist besonders die Konzentration von Bedeutung. Bei Vitamin-E-armen tierischen Fetten ist bei Zugabe ein sehr deutlicher Effekt vorhanden, während sich bei Pflanzenölen nach Tokopherol-Zusatz die Autoxydationsneigung gar nicht ändert oder sogar noch zunimmt. Wesentlich ist der ursprüngliche Tokopherolgehalt des Fettes und das natürliche Vorkommen weiterer Antioxydantien. Das scheinbar andersartige Verhalten der pflanzlichen Fette beruht offensichtlich darauf, daß sie Tokopherol in annähernd optimaler Konzentration enthalten. Bei geringen Antioxydanz-Zusätzen wird diese optimale Antioxydanzkonzentration überschritten. (Diese sogenannte Wirkungsinversion wird im Kapitel Prooxydantien besprochen.)

Flavonderivate (Flavonoide)

Unter der Bezeichnung Flavonoide wird eine umfangreiche Gruppe phenolischer Pflanzeninhaltsstoffe zusammengefaßt, deren Grundgerüst aus einem $C_6-C_3-C_6$ Körper besteht. Zahlreiche Pflanzenfarbstoffe gehören chemisch dieser Gruppe an. Die verbreitetsten Flavonderivate sind Flavone und Flavonole, Anthocyanine, Chalkone und Aurone, die in fast allen höheren Pflanzen aufgebaut werden. Nach GEISSMAN(34) kommen die Flavonoide in Blumen, Früchten und Blättern hauptsächlich in Form von Glykosiden vor, während sie in Holzgewächsen meist als Aglykone vorhanden sind. Die Extraktion dieser Stoffe aus dem Pflanzenmaterial erfolgt am besten dadurch, daß ein konzentrierter Alkoholextrakt mit heißem Wasser

ausgezogen wird. Dadurch werden Chlorophyll, Fette und Wachse beseitigt. Die Extraktion einer solchen wässerigen Lösung mit Äthylacetat oder Butanol, oder die Präzipitation der Flavonoide durch Bleisalz ist oft sehr vorteilhaft. Vor allem in Zwiebelschalen, Buchweizen, Teeblättern, Rosenblättern und Johannesbrotsschoten sind größere Konzentrationen von Flavonoiden enthalten. Viele von ihnen haben biologische Aktivität und sind unter dem Namen Vitamin P bekannt.

Flavone kommen in der Natur meist als freie Hydroxylverbindungen, als Methyl- oder Methylenäther und als Glykoside vor. Der Zuckerrest ist gewöhnlich mit der 3- oder 7-Hydroxylgruppe verknüpft, tritt aber auch an anderer Stelle auf (28).

Flavonderivate sind wirksame Antioxydantien in Milch und Schweineschmalz (150 mg/kg). Quercetin wirkt bei der Zugabe von 50 mg/kg zu Butter besser als Propylgallat. Als Synergisten sind besonders gut Zitronensäure, Ascorbinsäure und Phosphorsäure geeignet (107).

III. Synergisten

Der Begriff Synergismus ist im vorliegenden Zusammenhang definiert als eine nicht additive antioxydative Wirkung zweier Verbindungen im selben Substrat (25).

Ein sehr starker synergistischer Effekt ist zum Beispiel vorhanden, wenn zwei Inhibitoren gleichzeitig wirken, von denen einer den Kettenabbruch herbeiführt und der andere Peroxide zerstört. Ein Antioxydans kann aber auch einen anderen Oxydationshemmer vor zu schnellem Verfall schützen und so synergistisch wirken (25).

Synergisten im engeren Sinne, auch sekundäre Antioxydantien genannt, sind Verbindungen, die allein wenig oder gar keinen antioxydativen Effekt haben, aber fähig sind, diesen Effekt bei anderen Oxydationshemmern zu erhöhen (25). Auf die synergistische Wirkung von Zitronensäure bei der Lagerung von Fetten und fetthaltigen Lebensmitteln wird in vielen Schriften hingewiesen. Sie wird bei Pflanzenölen, da diese selbst natürliche Antioxydantien enthalten, allein, meist aber in Mischungen mit phenolischen Antioxydantien verwendet (25). Als weiterer Synergist wird Ascorbinsäure (Vitamin C) in der Nahrungsmittelindustrie verwendet. Sie und ihre Dehydroform bilden ein Redoxsystem, das sowohl als Wasserstoff-Donator, als auch als Wasserstoff-Akzeptor fungiert. Isoascorbinsäure schützt als Synergist sowohl die Ascorbinsäure, die in der Nahrung enthalten ist, als auch die im Organismus (95).

WATTS(122) berichtet von Polyphosphaten als gute Synergisten. Einige Aminosäuren, wie Leucin, β -Alanin,

Threonin, Glycin und Histidin, sollen in Gegenwart von Zitronensäure antioxygene Wirkung entfalten (65). Tyrosinester, vor allem in Verbindung mit aliphatischen Alkoholen werden bei tierischen und pflanzlichen Fetten angewendet (74). Auch Phosphatide und einige schwefelhaltige Verbindungen zeigen synergistische Wirkung (112).

Über die Wirkung der Phosphatide liegen verschiedene und oft widersprüchliche Berichte vor. Diese Tatsache wird darauf zurückgeführt, daß die untersuchten pflanzlichen und tierischen Phospholipide in der Regel in komplexen Gemischen vorliegen (25).

Ein von DÖMLING und BRIESKORN(7) aus Rosmarinblättern isoliertes Dimethoxyflavon besitzt schwach synergistische Eigenschaften (21).

IV. Wirkungsmechanismus von Antioxydantien und Synergisten

Die Kettentheorie der Autoxydation von Fetten bildet die wissenschaftliche Grundlage, rationelle Methoden zu schaffen, um den Verderb von Fetten zu verhindern. Von METZL(77) wurde der Wirkungsmechanismus und die hierauf bezogene Einteilung von TÄUFEL und ROTHE(120) ausführlich dargestellt.

Zum Verständnis der vorliegenden Arbeit wird folgendes zusammengefaßt und ergänzt:

Über die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und antioxydativer Wirkung einer Verbindung liegen noch wenig gesicherte Kenntnisse vor. Als sicher gilt, daß Polyphenole, die in ortho- oder para-Stellung zwei oder mehr Hydroxylgruppen tragen, besonders wirksam sind. Bei mehrkernigen aromatischen Verbindungen wirken diejenigen am stärksten, bei denen die Hydroxylgruppen auf verschiedene Ringe verteilt sind (88).

Wird nun dem Fett ein solches Antioxydans zugesetzt, so löst sich ein H-Atom aus einer phenolischen Hydroxylgruppe und wandelt das Peroxid-Radikal $ROO^{\cdot}$ in ein Hydroperoxid $ROOH$ um. Das bedeutet, daß das Radikal aus dem Reaktionsgeschehen verschwindet und der Kettenmechanismus abgebrochen wird. Die oxydationshemmende Wirkung der phenolischen Antioxydantien besteht darin, daß sie in der Lage sind, ein H-Atom leichter abzuspalten, als die durch die Doppelbindung aktivierte Methylengruppe der Fettsäure. Inhibitoren sind also Radikalfänger, die aber nicht die Aufnahme von Sauerstoff verhindern. STUCKEY(111) sieht im Abfangen von

Radikalen die wichtigste Funktion des Antioxydants. Dabei geht das phenolische Antioxydant in das mesomere Phenoxyl über, das sich in o- oder p-Stellung mit einem weiteren Peroxid-Radikal in ein gemischtes Peroxid umsetzt (3,4).

Tritt die Abspaltung des H-Atoms zu leicht ein, kann es zu einer Reaktion des Inhibitors mit dem Sauerstoff selbst kommen und es entstehen zwei freie Radikale. Auch ein solcher Inhibitor könnte durch die Bildung inaktiver Radikale einen wirksamen Kettenabbruch herbeiführen, er würde aber aufgrund seiner direkten Oxydation schneller verbraucht sein, was seine hemmende Wirkung herabsetzt (25). Das heißt, die Aktivität eines Antioxydants wird durch die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Kettenradikal und durch seinen Widerstand gegen eine direkte Reaktion mit Sauerstoff bestimmt. Als dritter Faktor kommt hinzu, daß das Antioxydants-Radikal eine viel geringere Aktivität besitzen muß als das Peroxid-Radikal, da jenes sonst die Peroxid-Bildung katalysieren würde.

Die Phenoxyl-Radikale der meisten Phenole sind relativ stabil, was das Studium ihrer Eigenschaften und die Bestimmung der Verbindungen aus denen sie stammen erleichtert. Die Bildung der Phenoxyle kann auch durch Oxydationsmittel, wie alkalischer Kaliumhexacyanoferrat (III)-Lösung, Silberoxid oder Bleidioxid ausgelöst werden. Die Lösungen der Phenoxyl-Radikale sind tiefblau, rot oder grün, je nachdem um welches Radikal es sich handelt; außerdem haben sie ein typisches Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich des Spektrums von 530 - 637 nm (25).

BALTES(3), der, um Phenoxyl-Radikale von BHA, BHT und α -Tokopherol zu erhalten, alkalische Ferricyanidlösung in Benzol benützte, fand heraus, daß die freien Phenoxyl-Radikale auffallend verschiedene Lebensdauer hatten. Das Radikal aus Tokopherol bestand nur ein paar Sekunden und ging dann in α -Tokopheryl-quinon über; das Radikal aus BHT blieb wesentlich länger bestehen und das aus BHA blieb für einige Tage stabil. Ähnliche Beobachtungen machten EMANUEL und LYASKOVSKAYA(25) während der Lagerung von Schinkenspeck. In Gegenwart von BHA bildete sich eine graublaue Farbe, die später verschwand. Das Verschwinden der Farbe fiel mit der beginnenden Fettoxydation zusammen; d. h. aus dem Phenoxyl-Radikal hat sich ein stabiles Produkt gebildet, der Inhibitor ist verbraucht und das Ende der Induktionsperiode erreicht.

Analog der phenolischen Hydroxylgruppe kann auch die Aminogruppe antioxydativ wirken, wobei die Aminophenole besonders aktiv, jedoch toxikologisch nicht unbedenklich sind und daher bei Lebensmitteln nicht verwendet werden dürfen (88).

Ascorbinsäure, Zitronensäure, Fettsäureester, Flavone und viele andere Synergisten fangen die oxydationsbeschleunigenden Metallspuren weg und inaktivieren sie durch Bildung von Metallkomplexen (31,119). Manche Autoren sind der Ansicht, daß von Phosphorsäure, Ascorbinsäure, Aminosäuren und anderen Säuren Wasserstoffatome bereitgestellt werden, die das verbrauchte Antioxydans durch Reduktion wieder funktionsfähig machen, da manche Synergisten auch bei Ausschaltung von Metallspuren noch synergistisch wirken (118). Diese Regeneration des Antioxydans durch einen Synergisten ist dominierend bei der

Mischung aus phenolischen Antioxydantien und Ascorbinsäure. BALTES(2) konnte dies durch polarographische Untersuchungen nachweisen.

HEIMANN und v. PEZOLD(47,48,49) faßten die anscheinend unterschiedlichen Reaktionen von tierischem und pflanzlichem Fett bei Zugabe von phenolischen Antioxydantien folgendermaßen zusammen:

1. Die meisten pflanzlichen Öle enthalten natürliche Antioxydantien in nahezu optimaler Konzentration; eine weitere Zugabe von primären Inhibitoren zeigt daher keinen nennenswerten Effekt.
2. Bei tierischen Fetten dagegen, die, ausgenommen Seetieröle, von Natur aus nur äußerst geringe Mengen an Antioxydantien enthalten, hat der Zusatz von primären Antioxydantien einen starken Effekt und zwar bis zum Erreichen der optimalen Dosis.
3. Bei pflanzlichen Fetten zeigen die Synergisten eine starke Wirkung, die durch eine Verstärkung des Effektes der natürlichen Antioxydantien zustande kommt.
4. Die Synergisten können dagegen die Autoxydation tierischer Fette nicht hemmen, da letztere zu geringe Mengen primärer Antioxydantien enthalten, deren Wirkung durch die Synergisten, die primär zu wirken nicht in der Lage sind, nur unterstützt wird.

V. Antioxydative Wirkung von Gewürzen

Erst in den letzten dreißig Jahren findet man in der Literatur vereinzelte Angaben über die antioxydative Wirkung von Gewürzpflanzen. Versuche zur Isolierung dieser Inhaltsstoffe stammen aus allerjüngster Zeit.

1938 wurden von MAVEETY(76) zum ersten Mal Gewürze auf ihre antioxydativen Fähigkeiten geprüft und festgestellt, daß einige befähigt sind, die Haltbarkeit von Fetten zu verlängern. Er wies unter anderem eine inhibitorische Wirkung von Gewürznelkenextrakt in Schweineschmalz nach. DUBOIS und TRESSLER(23) berichteten, daß Salbei, schwarzer Pfeffer, Macis und Ingwer das Ranzigwerden von gefrorenem, zerkleinertem Schweine- und Rindfleisch verzögerten. In weiteren Versuchen bestätigten sie die antioxydative Wirkung von Salbei (24). SETHI und AGGARWAL(104) stellten bei der Untersuchung verschiedener Gewürze, bei Chillies, Zimt, Ingwer, Muskatnuß, schwarzem Pfeffer, Gewürznelken und Zwiebeln - bei Zusätzen zwischen 0,5 und 1,5 % - einen unterschiedlichen hemmenden Einfluß auf den Fettverderb fest. Schwarzer Pfeffer, roter Pfeffer und Salbei wurden von ATKINSON und Mitarbeitern (1) als Ranzigkeitshemmend bezeichnet.

CHIPAULT und Mitarbeiter(12) untersuchten 1952 in einem großangelegten Versuch systematisch 32 Gewürzpflanzen auf ihre antioxydative Wirkung. Die Ergebnisse zeigten, daß Rosmarin und Salbei in Dampfschmalz im Durchschnitt zehnmal mehr antioxydative Eigenschaften hatten als die übrigen Gewürze. Bei allen Versuchsreihen erwies sich Ingwer als einziges Gewürz prooxydativ. Bei Gewürzextraktionen mit Petroläther und 96 %igem Äthanol wurden die Auszüge in Konzentrationen, dem Gesamtgewürz im

Substrat entsprechend zugesetzt. Auch hier waren Rosmarin und Salbei in beiden Extrakten am wirkungsvollsten, wenngleich auch die Extrakte im allgemeinen die Werte des Naturgewürzes nicht erreichten. Bohnenkraut und Thymian lieferten wirksame Petrolätherextrakte; Ingwer, Macis und Muskatnuß gute Alkoholauszüge. Bei Zimt, Mohn, Thymian und Curcuma waren die Alkoholextrakte wirksamer als die Gesamtgewürze; die Petrolätherextrakte dagegen waren inaktiv bis prooxydativ. Schwarzer und weißer Pfeffer lieferte bei beiden Auszügen leicht prooxydative Werte. Versuche zur Isolierung der antioxydativen Inhaltsstoffe wurden von CHIPAULT nicht durchgeführt. Es wurde aber von ihm festgestellt, daß die vorherrschenden antioxydativen Substanzen in wässrigem Alkali löslich sind, was auf "saure (oder phenolische) Eigenschaften" hinweist und daß keinerlei Zusammenhang zu den ätherischen Ölen besteht. Diese Auffassung wurde von OSTRIC-MATIJASEVIC(80) bestätigt. Sie wies außerdem im Methanolextrakt von Rosmarin mehrere Komponenten nach, die getrennt eine geringere Aktivität hatten als in ihrer Gesamtheit.

RAC und OSTRIC(92) erhielten aus dalmatinischem Rosmarin ein Gemisch aus phenolischen Körpern, das man in seiner Wirkung mit handelsüblichen Antioxydantien vergleichen konnte. Zur Extraktion der wirksamen Substanzen empfahlen sie Methanol. PAQUOT(83) erhielt nach Abtrennung der flüchtigen Fraktionen aus Rosmarinextrakt einen Rückstand mit antioxydativer Wirkung. Etwa 20 % davon bestand aus einer aktiven phenolischen Fraktion, aus der ein Phenol ($C_{17}H_{23}O_4$) isoliert werden konnte. HERRMANN(43) unterstellte die antioxydative Wirksamkeit der aus Labiatendrogen gewonnenen "Labiaten-

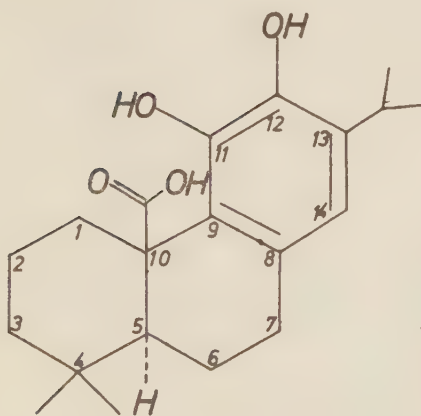
säure" und nicht näher untersuchten Flavonolen. Diese "Labiatsäure" auch "Labiatergerbstoff" genannt, da sie Gerbstoffeigenschaften aufweist, konnte HERRMANN aus Melisse, Salbei, Rosmarin, Pfefferminze, Majoran, Bohnenkraut und Thymian gewinnen. Sie stellt ein Depsid aus Kaffeesäure und α -Hydroxy-hydrokaffeesäure dar.

CHIPAULT und Mitarbeiter(14) untersuchten in weiteren Versuchen siebzehn Gewürzpflanzen auf ihre ranzigkeits-hemmende Wirkung u. a. in Schweinehackfleisch. Piment, Nelken, Salbei, Oregano, Rosmarin und Thymian erhöhten die Stabilität aller Substrate, in denen sie getestet wurden. Die relative Wirksamkeit der Gewürze änderte sich aber mit unterschiedlichem Substrat. Salbei und Rosmarin waren wie in den vorangegangenen Versuchen in Schweineschmalz am wirkungsvollsten. Nelken sind in Öl-Wasser-Emulsionen und in Schweinehackfleisch ein starkes Antioxydant (13). Die stabilisierende Wirkung von Nelken ist wahrscheinlich auf das Eugenol, eine monozyklische Verbindung mit einer Hydroxylgruppe, zurückzuführen (25). Eugenol kann synthetisiert oder aus Nelkenöl isoliert werden. Auch in Muskatnußöl ist Eugenol enthalten (25,35). RUSSELL und JENNINGS(97) konnten in Öl von schwarzem Pfeffer u. a. Methyl-Eugenol und Curcumin nachweisen. In Turmeric wird die ranzigkeits-hemmende Wirkung dem Curcumin, einem phenolischen Körper zugeschrieben (94). Die antioxydative Wirkung von Pfefferschnaps in Pflanzenölen resultiert aus dem Gehalt an Ascorbinsäure, die die Aktivität der vorhandenen natürlichen Antioxydantien erhöht (25).

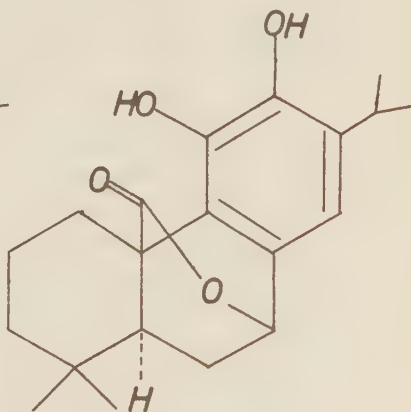
Die Untersuchungen von METZL(77,82) ergaben, daß bei Zusatz von 0,2 % Extrakt aus weißem Pfeffer und der

Extraktmischung aus Muskatnuß und weißem Pfeffer die Induktionsperiode von handelsüblichem Schweineschmalz verdoppelt wurde. Im selben Substrat bewirkte Muskatnußextrakt eine Verdreifachung der Haltbarkeit. Korianderextrakt war unwirksam und Majoranextrakt prooxydativ. Im allgemeinen war der oxydationshemmende Effekt der Gewürzextrakte stärker als der des Muttergewürzes. Es muß aber berücksichtigt werden, daß sowohl Extrakt wie auch Gesamtgewürz, jeweils zu gleichen Gewichtsprozenten zugesetzt wurden.

Inzwischen ist es BRIESKORN und FUCHS(8,9) gelungen, ein teilaromatisches Diterpen, das Carnosol aus Rosmarin und Salbei zu isolieren. Es entsteht aus Carnosolsäure (124) beim Stehen des Rosmarinharzes an der Luft durch Oxydation und Lactonringschluß.



Carnosolsäure



Carnosol

Anhand von Versuchen konnte DÖMLING(21) nachweisen,

daß die in der Literatur erwähnte antioxydative Eigenschaft von Rosmarin und Salbei auf die in ihnen vorkommende Carnosolsäure zurückzuführen ist. Die Oxydationsgeschwindigkeit von Linolsäuremethylester allein verlief rund achtzehnmal schneller als die des mit Carnosolsäure geschützten Esters. Carnosolsäure zeigt also eine hervorragende antioxydative Wirkung. Die Hemmwirkung ist jedoch geringer als die der handelsüblichen Antioxydantien Propylgallat (PG), BHT und BHA. Es muß aber berücksichtigt werden, daß deren Molekulargewichte wesentlich kleiner sind und sie somit pro Gewichtseinheit mehr antioxydative Wirkgruppen haben als Carnosolsäure. Bei Versuchen mit äquimolaren Konzentrationen hat sich gezeigt, daß Carnosolsäure und Carnosol dem BHT an Schutzwirkung nicht nachstehen. Carnosolsäure und Carnosol sind tricyclische Diterpene (vom Ferruginoltyp), deren Methylgruppe am C-10 zur Carboxylgruppe oxydiert ist und die in 11-Stellung am aromatischen Ring eine weitere Hydroxylgruppe tragen (124). In o-Stellung zur Hydroxylgruppe am C-12 befindet sich die Isopropylgruppe, die die Ablösung des Wasserstoffs als Atom ermöglicht und dadurch das Phenolderivat erst zum Antioxydans werden läßt. Vom aromatischen Molekülteil aus betrachtet liegt in der Carnosolsäure und im Carnosol ein Derivat des 3-Isopropylbrenzkatechins vor. Brenzkatechinderivate mit Alkylsubstituenten in o-Stellung sind antioxydativ wirksam (85), woraus ebenfalls auf eine antioxydative Wirksamkeit von Carnosol und Carnosolsäure geschlossen werden darf. Die oxydationshemmende Wirkung ist also

1. durch den aromatischen Molekülabschnitt mit phenolischen Hydroxylgruppen und
2. durch die o-ständige Isopropylgruppe bedingt.

Neben den bereits angeführten Substanzen werden in der Literatur vor allem Flavonoide als Antioxydantien bzw. als Synergisten beschrieben.

In Rosmarin, Salbei und Majoran kommen hauptsächlich Flavone vor, deren Hauptvertreter Apigenin und Luteolin sind, sehr viel seltener die Flavonole Kämpferol und Quercetin (78). HEIMANN und Mitarbeiter(46) haben gezeigt, daß Quercetin die Autoxydation von ein- und mehrfach ungesättigten Fettsäuren bzw. ihrer Derivate hemmt. HEIMANN(51) hält dafür folgende Konfigurationen für wichtig: Die Doppelbindung zwischen C_2 und C_3 in Verbindung mit der Keto-Gruppe am C_4 und die freie OH-Gruppe am C_3 im Pyronring. Die o-ständigen OH-Gruppen im Phenyl-Seitenring erhöhen die antioxydative Wirkung beträchtlich, während sie durch m-ständige Hydroxylgruppen am C_5 und C_7 herabgesetzt wird. KURTH und CHAN(64) haben anhand von Peroxidbestimmungen festgestellt, daß sich Dihydroquercetin für Schweineschmalz, Baumwollsaatöl und Butterschmalz als Ranzigkeitshemmer eignet.

PRATT und WATTS(90) untersuchten die Heißwasserextrakte einiger Gemüsepflanzen (grüne Zwiebelspitzen, grünen Pfeffer, Sellerie, Kartoffelschalen, grüne Zwiebeln, Tomatenschalen u. a.). Die antioxydative Wirkung der Extrakte änderte sich durch Hydrolyse der Flavonglykoside nicht, was beweist, daß die natürlich vorkommenden Glykoside die gleiche Aktivität besitzen wie die Aglykone. Quercetin-Derivate waren die Hauptflavone der untersuchten Extrakte und spielten die bedeutendste Rolle als Antioxydantien. Die Gesamtextrakte sind komplexe Mischungen, die verschiedene Arten von Verbindun-

gen enthalten, die zur antioxydativen Fähigkeit beitragen können, wie z. B. außer phenolischen Inhaltsstoffen, aromatische Amine, Sulfhydrylgruppen u. a.

Die Flavonole Quercetin, Dihydroquercetin, Robinetin, Rhamnetin, Morin, Fisetin und Rutin wurden auf ihre antioxydative Wirkung in Abhängigkeit von der Konzentration in verschiedenen Pflanzenölen untersucht. Mit steigender Konzentration des Antioxydants stieg auch die oxydationsinhibitorische Wirkung. Eine Wirkungsinversion trat nicht ein. Bei einer Konzentration von 0,001 % zeigte Quercetin die stärkste Wirkung (57).

Aus der Literatur ist zu sehen, daß die Ergebnisse von Untersuchungen zur antioxydativen bzw. prooxydativen Wirkung von Gewürzen sehr unterschiedlich sind. Die Gründe dieser großen Variationsbreite können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Der zu untersuchende Zusatz (Gewürz, reine Oxydantien) ist stark substratabhängig (14). Die Art der Fettherstellung (110) und die Fütterung des Tieres von dem das Fett stammt (20), spielen eine bedeutende Rolle.
2. Jedes Gewürz hat je nach Herkunftsland (Klima, Boden, Erntezeit usw.) unterschiedliche Mengenverhältnisse der Inhaltsstoffe.
3. Die Gewürzextrakte werden nach verschiedenen Verfahren hergestellt, so daß jeder unterschiedlich hergestellte Extrakt desselben Gewürzes gesondert zu beurteilen ist.

VI. Prooxydantien

Faktoren, die die Vorgänge des autoxydativen Fettverderbs beschleunigen, nennt man Prooxydantien.

Folgende prooxydativen Einflüsse sind bekannt:

Fetthydroperoxide und Fettperoxide und besonders die daraus entstehenden freien Radikale fungieren als starke Prooxydantien (autokatalytische Fettautoxydation, siehe Autoxydation). Das rasche Verderben frischer Fette durch Zugabe geringer Mengen verdorbenen Fettes findet hierin seine Erklärung.

Eine sehr wichtige Gruppe der Prooxydantien sind die Metalle, insbesondere die Schwermetallsalze organischer Säuren. Am stärksten wirken hier die Metalle Kupfer, Eisen, Kobalt und Mangan. Die Induktionsperiode von Schmalz wird durch $0,5 \cdot 10^{-6}\%$ Kupfer bzw. $6 \cdot 10^{-6}\%$ Eisen um die Hälfte verkürzt; Kobaltoleat in der Konzentration von $0,1\%$ verkürzt sie um $1/30$ (87). Die Wirkung der Metalle hängt nicht so sehr von der absoluten Menge der einzelnen Metalle ab, sondern vielmehr davon, in welchem Maße diese Metalle unter Salzbildung, d. h. als Ionen, ins Fett oder Öl übergehen können. Die Wirkung der Metallkatalysatoren besteht in erster Linie in der Zersetzung von Fetthydroperoxiden und Fettperoxiden unter Bildung von freien Radikalen. Die leicht wertigkeitswechselnden Metalle halten durch Elektronenabgabe und -aufnahme eine gewisse Konzentration von aktiven Radikalen aufrecht. Durch die immer wieder neu entstehenden freien Radikale wird ein neuer Kettenstart bewirkt, der zur Autokatalyse der Fettautoxydation beiträgt.

Die prooxydative Wirkung von Licht, vor allem im UV-Bereich besteht ebenfalls in der Zersetzung von Dialkyl-Peroxiden und von Alkylhydroperoxiden unter Bildung von Radikalen (87).

Der Vorgang bei der photokatalysierten Autoxydation (= Photooxydation) in Gegenwart von Chlorophyll, unterscheidet sich erheblich von der normalen Autoxydation. Die Photooxydation in Anwesenheit von Chlorophyll wird durch die Antioxydantien nur in ganz geringem Maße gehemmt und scheint keine Kettenreaktion zu sein (71). TÄUFEL und Mitarbeiter(117) stellten fest, daß Chlorophyll nur bei Tageslicht einen oxydationsbeschleunigenden Effekt hat, während es sich bei Dunkelheit Fetten und Ölen gegenüber indifferent verhält und in Gegenwart von phenolischen Inhibitoren sogar deren Wirkung synergistisch unterstützt.

Carotin wirkt bei Licht als Prooxydans, im Dunkeln als Antioxydans. CHEVALLIER und Mitarbeiter(15) nehmen an, daß diese Pflanzenfarbstoffe bei der photokatalysierten Autoxydation als energieübertragende Sensibilisatoren wirken und dadurch die Radikalbildung fördern. Die Ranzigkeitshemmende Wirkung im Dunkeln kann durch die Fähigkeit, Fettsäurehydroperoxid-Radikale oder ähnliche Radikale abzufangen und an die Carotinoid-Doppelbindungen anzulagern, aufgefaßt werden.

Cytochrome, Hämoglobin, Methämoglobin, Hämatin und Hämin sind befähigt, die Oxydation von Lipiden zu katalysieren (87). Daß die Lagerung von gefrorenem Fisch, Geflügel und Fleisch nicht auf unbegrenzte Zeit fortgeführt werden kann, liegt in erheblichem Maße an der

häminkatalysierten Oxydation des Fettanteils dieser Lebensmittel (123). Beim Verderben von sogenannten "pre-cooked" Fleischprodukten (130) und gefriergetrocknetem Fleisch (5) spielen diese Vorgänge ebenso eine wichtige Rolle. In der Tatsache, daß die häminkatalysierte Fettoxydation durch phenolische Antioxydantien stark gehemmt wird, sieht TAPPEL(114) die große Bedeutung des Vitamin-E zum Schutz biologischer Systeme. Tiere, die an Vitamin-E-Mangel leiden, zeigen sehr oft häminkatalysierte Fettoxydation (115). Im Vergleich zu Hämoglobin und Myoglobin, entfalten Häm und Hämatin eine stärkere Aktivität auf die Stabilität von Schweineschmalz im wasserfreien Milieu, was durch die größere Löslichkeit im wasserfreien Schmalz bedingt ist. In der wässrigen Emulsion ist Hämoglobin stärker aktiv als Häm (89). Der wahrscheinlichste Mechanismus für die häminkatalysierte Oxydation sieht nach TAPPEL(114) so aus: Das Eisen in der Hämatinverbindung erfährt während der Reaktion keine Valenzänderung. Das Fettperoxid und das Hämatin bilden vielmehr eine aktivierte Verbindung. Man nimmt an, daß eine homolytische Spaltung der Peroxidbindungen stattfindet, wobei allerdings unter Wertigkeitswechsel des Eisens auch verschiedene Arten ionischer Reaktionsabläufe vorkommen.

Die Lipoxydase ist ein hochspezifischer Biokatalysator für die Oxydation von mehrfach ungesättigten Fettsäuren (Linol-, Linolen- und Arachidonsäure); gegenüber gesättigten Fettsäuren, einfach ungesättigten Fettsäuren, sowie konjugiert mehrfach ungesättigten Fettsäuren, ist das Enzym unwirksam (19). Mit Sicherheit ist das Enzym in den Samen zahlreicher Leguminosen nachgewiesen, ferner in Solanaceen, Labiata und Gramineen. LEA(66) fand im Fettgewebe und Muskel des Schweins Lipoxydase. Das

Enzym kann durch 30 min. Erhitzen auf 60° C inaktiviert werden. Diese Temperatur wird bei fast allen Verarbeitungsmethoden von Fettgeweben zur Herstellung von Schweineschmalz erreicht und überschritten. Der aktivste Inhibitor der durch Lipoxydase katalysierten Oxydation soll nach SIDDIQI und TAPPEL(105) Nordihydroguajarsäure sein. Als Hauptreaktionsprodukt der Lipoxydasekatalyse entsteht nach PRIVETT und Mitarbeiter(91) ein optisch aktives, cis-trans-konjugiertes monomeres Hydroperoxid.

Schwarzer Pfeffer weist im Vergleich zu anderen Gewürzen wie Zimt, Paprika und Cayenne-Pfeffer eine zehnfach stärkere lipolytische Aktivität auf. Ebenfalls bekannt ist schwarzer Pfeffer wegen seines hohen Keimgehalts. Eine Beziehung zwischen Keimgehalt und der fettspaltenden Fähigkeit wurde bislang noch nicht untersucht. Durch Trocknen, kann die Lipaseaktivität teilweise vermindert werden; eine vollständige Hemmung wurde nur durch eine Hitzebehandlung bei 100° C über drei Stunden erzielt. Diese Methode dürfte sich jedoch bei Gewürzen, mit ihren leicht flüchtigen Bestandteilen kaum eignen (42).

Es ist bekannt, daß die Wirkung eines Antioxydans bis zu einer Optimal-Konzentration ansteigt. Wird diese überschritten, so fällt die Wirkung ab oder bewirkt sogar einen prooxydativen Effekt. Diese Wirkungsinversion wurde von HEIMANN und v. PEZOLD(49,50,45) eingehend studiert. Das Auftreten der Wirkungsinversion ist nicht auf die Umsetzungsprodukte der Antioxydantien, sondern auf ihre hohe Konzentration zurückzuführen. Die reaktionskinetische Deutung dieses Effekts ergibt sich aus

dem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten und Aktivierungsenergien für die drei in Konkurrenz stehenden Reaktionen:

1. der "normalen" Autoxydation (= nicht inhibierte Autoxydation),
2. der Inhibierungsreaktion durch das Antioxydans,
3. der prooxygenen Reaktion des Antioxydans.

Die geringste Aktivierungsenergie zeigt die Reaktion 2, die größte wurde bei Reaktion 3 beobachtet. Die Geschwindigkeit der antioxygenen Reaktion 2 läßt sich durch Erhöhung der Antioxygenkonzentration nur so lange steigern, wie für die Antioxygenmoleküle die entsprechenden Reaktionspartner (durch Licht, Wärme, Prooxygene usw.) in ausreichender Menge zur Verfügung stehen. Wird diese optimale Antioxygenkonzentration überschritten, so reagiert der Überschuß nach Reaktion 3. Das bedeutet, große Mengen an Antioxydantien bewirken eine Zunahme der Autoxydationsgeschwindigkeit (45).

VII. Ätherische Öle einzelner Gewürzpflanzen

Ätherische Öle sind leicht flüchtige Bestandteile von Blüten, Blättern, Früchten und anderen Pflanzenteilen. Sie bestehen häufig aus 50 und mehr Inhaltsstoffen, die einigen wenigen chemischen Klassen zugeordnet werden können. Diese Inhaltsstoffe sind Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Phenole und Phenoläther, Säuren sowie Ester. Als zusätzliche Bestandteile können zum Beispiel S- und N-haltige Verbindungen vorkommen. Die Gesamtheit dieser Substanzen, manchmal auch nur ein bestimmter Stoff, gibt dem ätherischen Öl den spezifischen Geruch und Geschmack. Beide Komponenten sind sehr intensiv; zum Beispiel kann bei Pfefferminzöl der Geruch in einer Verdünnung von 1 : 1 500 000 und der Geschmack in einer Verdünnung von 1 : 4 000 000 noch wahrgenommen werden.

Die ätherischen Öle werden aus der Pflanze durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen.

Beispielhaft sei die Zusammensetzung der ätherischen Öle einiger wichtiger Gewürze angeführt (44,35,108, 53,54).

1. Familie: Labiatae

Rosmarin (*Rosmarinus officinalis* L.)

Gesamtmenge: 1 - 2,3 % Oleum Rosmarini

Zusammensetzung:

44 % Monoterpen -

Kohlenwasserstoffe: d- und l-d-Pinen, d-l-Camphen,
β-Pinen, Limonen, Myrcen

Oxide: 25 % Cineol

Monoterpen -

Alkohole: 16 - 18 % Borneol

Monoterpen -

Ketone: 10 - 17 % d- und l-Campher

Ester: 2 - 7 % Bornylacetat, Bornylvalerianat

Echter Salbei oder Gartensalbei (*Salvia officinalis* L.)

Gesamtmenge: 1,3 - 2,6 % Oleum Salviae

Zusammensetzung:

Monoterpen-Ketone: 50 % l- α - und d- β -Thujon, 8,2 %
d- und dl-Campher

Oxide: 15 % Cineol

Monoterpen - Kohlen-

wasserstoffe: Salven, 3,3 % d- und l- α -Pinen,
5,6 % β -Pinen, Dipenten

Monoterpen -

Alkohole: 6,6 % Borneol

Ester: 1,7 % Bornylacetat

Majoran, *Majorana hortensis* Moench. (= *Origanum Majorana* L.)

Gesamtmenge: 0,7 - 3,5 % Oleum Majoranae

Zusammensetzung:

Monoterpen -

Kohlenwasserstoffe: 20 - 40 % cis-Sabinenhydrat,
trans-Sabinenhydrat bis zu 7 %, α - und γ -Terpinen, α -Pinen,
 α -Thujen, β -Pinen, α -Phellandren,
Terpinolen, Ocimen

Monoterpen -

Alkohole: 30 - 40 % d- α -Terpineol, d-Terpinenol-(4)
frei und als Ester

2. Familie: Myrtaceae

Gewürznelken (*Syzygium aromaticum* L. Merr. et Perry)

Gesamtmenge: 15 - 21 % Oleum Caryophyllorum

Zusammensetzung:

Phenole: 70 - 90 % Eugenol, 10 - 15 % Aceteugenol

Sesquiterpen -

Kohlenwasserstoffe: 5 - 12 % α - und β -Caryophyllen

Aromatische Aldehyde: Vanillin

Einige aliphatische und aromatische Alkohole,
aliphatische Ketone und Aldehyde

3. Familie: Piperaceae

Schwarzer und weißer Pfeffer (*Piper nigrum* L.)

Schwarzer Pfeffer ist die unreif gepflückte Frucht.

Gesamtmenge: 1,2 - 3,6 % Oleum Piperis

Weißer Pfeffer ist die reife Frucht ohne äußere
Fruchtschale.

Gesamtmenge: 1,0 - 2,4 % Oleum Piperis

Zusammensetzung:

Monoterpen -

Kohlenwasserstoffe: 1- α -Phellandren, Dipenten
sehr wenig α - und β -Pinen,
d-Limonen, α -Thujen, Sabinen,
 Δ^3 -Caren, Myrcen, α -Terpinen,
 β -Phellandren u. a.

Sesquiterpen -

Kohlenwasserstoffe: β -Caryophyllen

Aromatische Aldehyde: Piperonal

Monoterpen -

Aldehyde: Citral

Monoterpen -

Alkohole: Linalool, d-Terpinenol-(4), α -Terpineol,
Nerolidol u. a.

Phenole: Methyleugenol, Myristicin, Safrol

Oxide: Caryophyllenoxid, Crypton

Lactone: ar-Curcumin

4. Familie: Zingiberaceae

Cardamomen (*Elettaria cardamomum* White et Maton)

Gesamtgehalt: 3,5 - 8,4 % Oleum Cardamomi

Zusammensetzung:

Oxide: 60 - 80 % 1.8. - Cineol

Monoterpen -

Kohlenwasserstoffe: Limonen, Sabinen

Monoterpen -

Alkohole: Borneol, α -Terpineol

Ester: α -Terpinylacetat

5. Familie: Myristicaceae

Die Muskatnuß ist der getrocknete Samenkern von *Myristica fragrans* Houtt.

Gesamtgehalt: 7 - 16 % Oleum Nucis Moschati

Macis oder Muskatnußblüte ist der getrocknete Samenan-
mantel von *Myristica fragrans* Houtt.

Gesamtgehalt: 4 - 15 % Oleum Macidis

Macis- und Muskatnußöl sind sehr ähnlich, es wird
zwischen beiden im Handel kein Unterschied gemacht.

Zusammensetzung:

Monoterpen -

Kohlenwasserstoffe: 80 % α -Pinen, Camphen,
8 % Dipenten

Aromatische

Kohlenwasserstoffe: p-Cymol

Phenole: 4 - 8 % Myristicin, 0,6 % Safrol, 0,2 % Eu-
genol und Isoeugenol

Monoterpen -

Alkohole: 8 % d-Linalool, d-Borneol, d l- α -Terpineol
und Geraniol, d-Terpinenol-(4)

VIII. Nachweismethoden des Fettverderbs

Durch die Vielzahl der bei der Fettautoxydation entstehenden Produkte, ist es notwendig, verschiedene Nachweise zur Erfassung der einzelnen Substanzgruppen durchzuführen. Nur durch die Beurteilung verschiedener Nachweisreaktionen ist es möglich, über den Zustand eines Fettes eine Aussage zu machen.

Die sogenannte statische Analyse (121) kann nur den augenblicklichen Zustand des Fettes beschreiben, aber nur wenig über denjenigen in der Zukunft aussagen. Es wird daher mit Recht gefordert, diese Arbeitsmethode durch eine "dynamische Analyse" zu ergänzen, die mit ausreichender Sicherheit voraussagen vermag, wie lange ein Fett oder Öl unter den gegebenen Lagerungsbedingungen haltbar ist. Unter dynamischen Nachweismethoden versteht man einen im Laboratoriumsmaßstab ausgeführten Modell-Autoxydationsversuch. Man versucht die Oxydation unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen zu beschleunigen. Dies erreicht man, indem man die Proben auf konstante Temperaturen zwischen 40 und 100° C in einer Atmosphäre von Luft oder Sauerstoff erhitzt. Den Verlauf der Oxydation verfolgt man durch Entnahme von Proben in bestimmten Zeitabständen, wobei ihre physikalischen Veränderungen oder chemischen Reaktionsprodukte durch die entsprechenden Nachweise bestimmt werden (81).

Bei allen Methoden müssen einige Vorsichtsmaßnahmen beachtet werden:

Schon Spuren von autoxydiertem Fett oder von Metallen beschleunigen die Oxydation von frischen Proben. Glaswaren sollten deshalb sehr sorgfältig gereinigt werden.

HADORN und ZÜRCHER(41) erzielten die am besten reproduzierbaren Ergebnisse für die Peroxidzahl in Petrischalen, die in einer 2 bis 5 %igen Lösung des Reinigungsmittels RBS 25 der Firma Fluka AG, Buchs, behandelt worden waren. Starkes Tageslicht oder das Licht von intensiven Leuchtröhren sollte vor oder während der Bestimmung vermieden werden.

1. Die organoleptische Prüfung

Der organoleptische Schwellenwert - das ist nach PATTON und JOSEPHSON(84) die Substanzkonzentration, die von 50 % der Prüfer eines "taste panel" durch den Geschmack bzw. Geruch noch einwandfrei feststellbar ist - ist für die meisten flüchtigen Verbindungen in verdorbenen Fetten viel kleiner als die analytische Erfassungsgrenze. Zur Feststellung des Verdorbenheitsgrades eines Fettes ist deshalb die Geschmacks- und Geruchsprüfung nicht oder nicht ausschließlich durch physikalische oder chemische Analysen zu ersetzen.

2. Chemische Methoden

a) Peroxidzahl (POZ) nach WHEELER(125)

Die wichtigsten Primärprodukte bei der Fettautoxydation sind die Peroxide, die als Hydroperoxide, cyclische Peroxide und Epi-Peroxide auftreten können (81). Der Nachweis dieser Verbindungen ist durch den in ihnen enthaltenen, re-

aktionsfreudigen Sauerstoff leicht zu führen. Eine der häufigsten Peroxidbestimmungsmethoden ist die nach WHEELER(125). Die Peroxide werden hier in der sogenannten Peroxidzahl (POZ) quantitativ jodometrisch bestimmt. Nicht miterfaßt werden dabei aber die bei stärker fortgeschrittener Oxydation gebildeten Aldehyd-Peroxide, Keto-Peroxide und Dialkyl-Peroxide. Bei der Bestimmung von Peroxiden und der Auswertung der POZ darf auch nicht außer acht gelassen werden, daß Peroxide keine bleibenden Bestandteile autoxydierter Fette sind, sondern bei erhöhter Temperatur und bei Anwesenheit von Alkalien und Adsorbentien leicht in nicht peroxidische Verbindungen übergehen können. Das erfaßte Hydroperoxid ist nur ein vorübergehendes Produkt, weshalb dieser Nachweis kein absolutes Kriterium der Ranzigkeit sein kann. Außerdem sind die primär gebildeten Peroxide geruch- und geschmacklos, wodurch keine Beziehung zwischen der Höhe der POZ und der organoleptisch nachweisbaren Ranzigkeit von Fetten existiert. Die POZ allein kann deshalb kein Gradmesser der Genußtauglichkeit eines Fettes sein. Einen relativ guten Hinweis auf die Ranzigkeit oder Ranzigkeitsbereitschaft eines Fettes erhält man durch die Messung des Anstiegs der Peroxidzahl während eines Oxydationsversuchs. Dieser allmähliche Anstieg wird als Induktionsperiode bezeichnet (56).

Bei Getreideprodukten steht die Anwendung der POZ immer mehr im Mittelpunkt der Kritik. ROTHE

und Mitarbeiter(96) halten die Bestimmung der Primärprodukte der Autoxydation bei Getreideprodukten für praktisch nicht verwendbar. Nach ihren Erfahrungen zeigen geschmacklich bereits stark abgewertete Erzeugnisse oft durch die Wirkung des biologischen Schutzsystems des Getreidekornes geringe Peroxidwerte. Auf der anderen Seite hat die Erhöhung der POZ oft deshalb noch keine negative Auswirkung, weil die Geschmacksintensität von einwandfreiem Gebäck und seinen Aromastoffen, den "ranzigen" Geschmack von Fetten überdecken können. Die Beobachtungen von NAGY und WOLLER(128) gehen dahin, daß die POZ-Werte bei Schweinefett erst dann von einem Maximum, dem sie zustreben, abfallen, wenn das Schmalz von der Organoleptik her längst als verdorben beurteilt wird.

b) Säurezahl (SZ) (6)

Den Oxydationsgrad von Fetten kann man auch mit Hilfe von acidimetrischen Kennzahlen bestimmen. Sinnvoll ist dieses Verfahren nur dann, wenn der Oxydationsgrad verhältnismäßig hoch ist, da die subjektive Wahrnehmungsschwelle für das Fettverderben weit unter der Ansprechgrenze der normalen Kennzahlen liegt. Die Säurezahl ist ein Maß für den Gehalt an freien organischen Säuren (56). Sie wird durch Neutralisation der freien organischen Säuren ermittelt. Je nach Art des zu untersuchenden Materials handelt es sich dabei um eine Fettsäure oder um ein Fettsäure-Gemisch. Öle und Fette werden bei längerer Lagerung in Gegenwart von Wasser in freie Fettsäuren, Mono- und Diglyceride, sowie Glycerin

gespalten. Die hydrolytische Spaltung läßt sich am einfachsten am Anstieg des Gehalts an freien Fettsäuren verfolgen. Diese Größe ist daher eine der wichtigsten Merkmale zur Beurteilung der Fettqualität (56).

3. Physikalische Nachweismethoden

a) UV-Absorptionsanalyse

Die UV-Absorptionsspektroskopie wird seit einigen Jahren als wichtiger Nachweis von Veränderungen bei Fetten und Ölen, wie sie durch Autoxydation und Raffination entstehen, herangezogen.

Dabei wird gegen eine Vergleichslösung aus reinem Lösungsmittel eine Lösung der zu untersuchenden Fett- oder Ölprobe im gleichen Lösungsmittel in einer Konzentration von ca. 0,08 bis 0,4 % gemessen. Die Konzentration richtet sich nach dem jeweiligen Wellenbereich und dem Grade der Ranzigkeit, d. h. der Höhe der zu messenden Stoffkonzentration. Die wichtigsten spektralen Veränderungen der Fette durch Autoxydation sind die Erhöhung der Absorption im Diengebiet bei ca. 232 nm. Von geringerer Bedeutung ist die im Triengebiet bei ca. 270 nm und im Tetraengebiet bei 290 bis 310 nm. Die Absorption im Diengebiet ist, in Anlehnung an die Autoxydationstheorie, auf die Konjugation der Doppelbindungen bei der Bildung des Linolsäure- bzw. Linolensäurehydroperoxids zurückzuführen. Das Absorptionsmaximum im Triengebiet zeigt die Entstehung von Sekundärprodukten der Autoxydation an. Nach HOLMAN und Mitarbeitern (52) zeigt es vor allem die Bil-

dung von ungesättigten konjugierten Verbindungen, die Carbonylgruppen enthalten oder konjugierten Polyenen, die durch Enolisierung von Carbonylverbindungen entstanden sind, an. Die UV-Absorptionsspektroskopie kann also sowohl zur Bestimmung der beginnenden, was die Dienbande betrifft, als auch der fortschreitenden Oxydation (Maximum im Triengebiet) herangezogen werden. Eingehend wurden die Beziehungen zwischen Ranzigkeit und UV-Extinktion von SEDLACEK(100) untersucht. Bei der Untersuchung von Fetten verschiedenen Ranzigkeitsgrades wies nur das erste Maximum bei 244 bis 255 nm (Chloroform p. a. als Lösungsmittel) bzw. 225 bis 232 nm (optisch reines Hexan als Lösungsmittel) einen mit der Erhöhung des Ranzigkeitsgrades der Fette parallel verlaufenden Anstieg auf. Noch brauchbare Fette hatten Extinktionen⁺⁾ bis zu 2,5. Fette mit Extinktionen von ca. 20 waren als stark ranzig anzusprechen. Es wurde eine eindeutige Beziehung zwischen dem UV-Extinktionskoeffizienten und dem Gehalt an Aldehydschubstanzen festgestellt; in bezug auf den Gehalt an Peroxiden war dies nicht nachweisbar.

FRANZKE(30) beobachtete den Anstieg der Extinktion bei einem an der Luft auf 90° C erhitzten Rüböl. Bei 232 nm ergab sich ein deutliches Maximum, während er bei 268 nm keinerlei Trienstruktur beobachten konnte. Er nahm an, daß im Dienbereich ein Maximum entsteht, das auf die Bildung konjugierter Hydroperoxide zurückzuführen ist. Bei Versuchen mit Linolsäure war die Absorption

⁺⁾ Die Extinktion ist auf 1 g Fett und 1 cm Küvetten-Schichtdicke umgerechnet (E 1 %/1 cm).

im Bereich von 232 nm gleichlaufend mit dem Anstieg der Peroxidzahl (126). Dieses Verhalten wurde den gebildeten Hydroperoxiden zugeschrieben, der Absorptionsanstieg bei 270 nm den entstandenen Diketonen. KAUFMANN, THIEME und VOLBERT(58) stellten bei autoxydiertem, ranzigem Schweineschmalz einen Extinktionsanstieg bei 232 und 268 nm fest. Durch die Carbonylgruppen der Aldehyde und Ketone resultierte bei LUNDBERG(72) ein breiter Anstieg der selektiven Absorption im UV-Bereich zwischen 265 und 285 nm. CHIPAULT und LUNDBERG(72) haben eine direkte Beziehung zwischen Peroxidzahl und Extinktion bei 232 nm beobachtet und sind der Meinung, daß die stabilen Peroxide Diene sind. GRAU und MIRNA(39) haben einen gleichlaufenden Anstieg der Extinktion bei 268 nm, der Säurezahl, der Peroxidzahl und der Verseifungszahl, bei Dampfschweineschmalz, das sie in Petrischalen auf 37° C erwärmt haben, festgestellt. SEDLACEK(103) untersuchte u. a. die UV-Spektren von Schweineschmalz, gehärtetem Speisefett, Rindertalg und Butter und verglich sie mit den Ergebnissen chemischer Peroxid- und Aldehydnachweise. Bei der Lagerung von Schweineschmalz bei 1 bis 2° C zeigten die drei Extinktionsmaxima der UV-Absorptionsanalyse niedrige, schwankende Werte, so daß keine Schlüsse hinsichtlich der Abhängigkeit des Anwachsens der Ranzigkeit gezogen werden konnten. Demgegenüber erhöhten sich die Peroxidzahl und die Extinktion nach der TBS-Methode gleichlaufend mit zunehmender Ranzigkeit.

b) Differenz-UV-Absorptionsanalyse (40)

Die Differenz-Analyse ist eine verbesserte UV-Absorptionsanalyse.

Die Dienbande, die bei autoxydierten Fetten am bedeutendsten ist, stellt sich oft nur durch eine geringe Ausbuchtung der Absorptionskurve bei ca. 230 nm dar. Diese wenig charakteristische Darstellung der Dienbande kommt durch die Überlagerung der Absorptionsbande der Isolenfettsäuren zustande (40).

Bei der Differenz-Analyse wird die zu prüfende Lösung mit einer Vergleichslösung ähnlicher, aber genau bekannter Konzentration gemessen. Das heißt, man mißt den Unterschied - in Extinktion oder in %-Durchlässigkeit - zwischen den beiden sehr ähnlichen Proben. Die Methode dient hauptsächlich zur Erhöhung der Genauigkeit bei Konzentrationsbestimmungen (86); und außerdem können kleine Unterschiede zweier Lösungen erfaßt werden.

KAUFMANN und Mitarbeiter(58) haben erstmals eine noch sehr komplizierte Art der Differenz-Analyse bei der Untersuchung von Schweinefett angewandt.

HADORN und ZÜRCHER(40) haben als brauchbare Modellsubstanz, die an Stelle des naturbelassenen Speiseöls als Vergleichslösung zum zu untersuchenden Öl verwendet wurde, Stearinsäuremethylester ermittelt. Bei Versuchen mit Schweineschmalz erwies sich Stearinsäuremethylester als

Modellsubstanz ebenso brauchbar (127). Das Maximum der Dienbanden lag bei Schweineschmalz mit geringer Dienkonzentration bei 240 bis 242 nm; und verschob sich bei höherer Dienkonzentration bis zu einer Wellenlänge von 234 nm. Die Peroxidzahl und die Extinktionsmaxima der UV- Differenzspektren korrespondierten nicht miteinander (128). Gewöhnlich liegt nur ein Teil der durch Autoxydation entstandenen Hydroperoxide in Dienstruktur vor. Dazu kommt, daß Schweineschmalz neben dem überwiegenden Anteil an gesättigten Fettsäuren fast nur noch Ölsäure enthält, was verständlich macht, daß zunächst überhaupt kaum Dienhydroperoxide entstehen können. Wenn sie später jedoch sogar in erheblicher Menge auftreten, dürfte dies auf komplexe Vorgänge zurückzuführen sein. Im eigentlichen Sinne "frische" Schweinefette enthalten keine Diene. Die auf chemischem Wege ermittelten Daten lassen den beginnenden Fettverderb eher erkennen als die UV-Differenz-Spektren (127).

HADORN und ZÜRCHER(40) haben Öle, deren Extinktionswerte unter 1 lagen als frisch bezeichnet. Diese Begrenzung läßt sich nach Ansicht von WOLLER und NAGY(127) auch auf die Bewertung von Schweineschmalz anwenden.

4. Physikalisch-chemische Nachweismethoden

a) UV-Destillationsmethode nach SEDLACEK(101)

Diese Methode dient zur Bestimmung von flüchtigen Carbonylen, die aus Fetten durch Destillation mit Wasserdampf isoliert werden. Diese aus

Fetthydroperoxiden entstandenen Carbonyle
- vor allem flüchtige Aldehyde und Ketone -
insbesondere solche mit einer oder zwei Doppelbindungen, verleihen den ranzigen Fetten den ihnen eigenen Geruch und Geschmack. Die Bestimmung des Carbonylgehalts ist deshalb bei Untersuchungen oxydierter Fette u. U. von größter Bedeutung als zum Beispiel die Bestimmung der Peroxidzahl (81).

Im UV-Bereich zeigen diese, durch Destillation mit Wasserdampf isolierten Stoffe, zwei Maxima. Das erste liegt zwischen 225 und 229 nm, das zweite zwischen 281 und 284 nm. SEDLACEK(101) untersuchte mit dieser Methode in erster Linie Pflanzenöle. Er kam zu dem Schluß, daß es sich bei den aus erhitzten sowie aus autoxydierten Fetten gewonnenen Destillaten um ungesättigte und gesättigte Aldehyde handeln muß. Dadurch kann der relative Gehalt an ungesättigten und an gesättigten Aldehyden gemessen werden. Im Vergleich dazu wird durch die 2-Thiobarbitursäure-Methode der Gehalt an Aldehyden allgemein ermittelt (102).

Gleichlaufend mit dem Anwachsen der Ranzidität, die subjektiv durch sensorische Prüfungen ermittelt wurde, stiegen die Extinktionswerte bei der Maxima der UV-Destillation an. Beim Vergleich der beiden Maxima, war zu erkennen, daß bei Erdnuß- und Maisöl das I. Maximum das II. in allen Ranzigkeitsgraden überstieg. Bei Sonnenblumenöl unterschieden sich die Werte nur geringfügig (101).

TAI-WAN KWON und WATTS(113) haben die UV-spektrophotometrische Bestimmung des Malondialdehyds vorgenommen. SEDLACEK(101) konnte aber die vermutete Bildung von Malondialdehyd - Maximum bei 266 nm - nur bei stark ranzigem Sojaöl feststellen; in anderen Fällen entstanden gesättigte und ungesättigte Aldehyde. Dieser Schluß konnte anhand von Vergleichsspektren gesättigter und ungesättigter Aldehyde gezogen werden. Der Crotonaldehyd, ein einfach ungesättigter Aldehyd, hat ein Maximum bei 228 nm, Acetaldehyd, ein gesättigter Aldehyd, hat ein Maximum bei 224 nm und bei 278 nm. Beim Vergleich von diesen Spektren mit den aus erhitzten Pflanzenölen isolierten flüchtigen Produkten konnte eine deutliche Analogie der Maxima festgestellt werden. Die Maxima der Ketone, Ketosäuren und auch des Malondialdehyds zeigten auch bei anderen Wellenlängen Maxima, woraus geschlossen werden konnte, daß sie in den Destillaten nicht vorhanden sind.

WOLLER und NAGY(128) untersuchten die wasserdampf-flüchtigen Stoffe von Schweineschmalz im UV-Spektrophotometer nach der Methode von SEDLACEK(101). Auch sie ermittelten in den jeweiligen Wellenbereichen zwei Maxima, von denen sie das I. Maximum den ungesättigten und das II. Maximum den gesättigten Aldehyden zuschrieben. Das Auftreten von Aldehyden, das sie durch die Destillationsmethode bestimmten, stimmte mit anderen Aldehydnachweismethoden überein.

Schweineschmalz in allen Ranzigkeitsgraden
höher als das der gesättigten Aldehyde.

C. Eigene Untersuchungen

Alle Versuche wurden mit frischem Schweineschmalz durchgeführt. Dazu wurde Flomen durch die 2-mm-Scheibe eines Fleischwolfs gedreht und anschließend bei 80° C ausgeschmolzen. Danach wurde das flüssige Fett durch ein Sieb mit einer ca. 4 cm hohen Watteeinlage filtriert.

I. Versuch mit Gewürzextrakten⁺)

1. Material und Arbeitsmethode

Am Ausgangspunkt der Untersuchungen hatte das Fett die POZ 0,3 und die SZ 0,6, der Aldehydgehalt war 0. Dieses Schmalz wurde als Schweineschmalz A bezeichnet.

Die Gewürzextrakte von Salbei, Muskatnuß, Rosmarin, Nelken, Cardamomen, weißem Pfeffer, schwarzem Pfeffer, Macis und Majoran wurden dem Schweineschmalz in einer Konzentration von 0,03 % zugesetzt; es handelte sich hierbei um Gewichtsprozent. Als synthetisches Antioxydans wurde BHA, ebenfalls in einer Konzentration von 0,03 % und zur Kontrolle ein Fettleerwert (Schweineschmalz ohne Zusatz) mitgetestet.

Ein Petrolätherextrakt aus handelsüblichem Rosmarinextrakt wurde wie folgt hergestellt:

⁺) Die verwendeten Gewürzextrakte und Extraktbestandteile wurden uns freundlicherweise von der Firma Haarmann & Reimer GmbH, Holzminden, der in den Versuchen I und IV verwendete handelsübliche (methanolische) Rosmarinextrakt und dessen Extraktionsrückstand von der Firma Gewürzmüller, Stuttgart-Feuerbach, zur Verfügung gestellt, denen ich auch an dieser Stelle danke.

10 g des handelsüblichen Rosmarinextrakts wurden in einem 250 ml Schliffkolben in 100 ml Aqua dest. gelöst und über Nacht auf einen Magnetrührer gebracht. Das Filtrat wurde in einem Scheidetrichter mit Petroläther bis zur Farblosigkeit der Ätherphase ausgeschüttelt; dies geschah sechsmal. Die gesammelten, in Petroläther in Lösung gegangenen Anteile der wässerigen Lösung wurden im Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeengt. Der so gewonnene Petrolätherextrakt wurde dem Substrat in einer Konzentration von 0,015 % zugesetzt; d. h. in der halben Konzentration wie alle übrigen Zusätze.

Es wurde folgende Versuchsreihe aufgestellt:

- 1 : Salbelextrakt
- 2 : Muskatnußextrakt
- 3 : Rosmarinextrakt
- 4 : Nelkenextrakt
- 5 : Cardamomenextrakt
- 6 : weißer Pfefferextrakt
- 7 : schwarzer Pfefferextrakt
- 8 : Macisextrakt
- 9 : Majoranextrakt
- 10 : Petrolätherextrakt aus handelsüblichem Rosmarinextrakt
- 11 : Kontrolle
- 12 : BHA

Die Proben wurden in offenen Petrischalen bei 50° C im Brutschrank gelagert.

Zur Feststellung des Grades der Fettautoxydation wurden innerhalb von 42 Versuchstagen fünfmal die POZ,

fünfmal die SZ und viermal die Extinktionswerte der UV-Destillationsmethode ermittelt.

a) Die Peroxidzahl (POZ) nach WHEELER(125)

Die Peroxidzahl ist definiert als die in einem Kilogramm Fett enthaltenen Milligrammäquivalente an peroxidisch gebundenem Sauerstoff.

b) Die Säurezahl (SZ) (6)

Die Säurezahl gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxid zur Absättigung der in einem Gramm Fett enthaltenen freien organischen Säuren notwendig sind.

c) Die UV-Destillationsmethode nach SEDLACEK(101)

Es wurden gesättigte und ungesättigte Aldehyde in Extinktionswerten gemessen.

Ausführung:

5 g der Fettprobe wurden in einem 500 ml Rundkolben mit Schliff eingewogen und mit 100 ml Aqua dest. und 5 ml 3 n HCl versetzt. Nach Zusatz einiger Siedesteinchen wurde der Kolben durch einen Destillieraufsatz mit Schliff mit einem 50 cm langen Liebigkühler, der mit einer Alonge endet, verbunden. Der Kolben wurde auf einem Asbestdrahtnetz erwärmt und die destillierende Flüssigkeit in einem kalibrierten Meßzylinder aufgefangen. Die Destillation wurde so gelenkt, daß innerhalb von sechs Minuten 30 ml Flüssigkeit übergingen; zusätzlich wurde das Destillat gekühlt. Dieses wurde sofort im Beckman-Spektralphotometer Typ DB-G in einer 1 cm-Quarzküvette im

Bereich von 190 bis 300 nm gemessen. Als Vergleichslösung wurde Aqua dest. verwendet. Die Spektren zeigten zwei Maxima; das erste von 221 bis 234 und das zweite von 276 bis 284 Nanometer. Die Ergebnisse werden ohne weitere Umrechnung in den gefundenen Extinktionswerten angegeben.

2. Ergebnisse

Peroxidzahlen:

Die Peroxidzahlen (POZZ) und die sensorische Beurteilung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die erste POZ-Bestimmung erfolgte am siebten Tage und brachte schon erhebliche Differenzen. Probe 10 (Petrolätherextrakt von handelsüblichem Rosmarinextrakt) zeigte mit 0,6 die geringste Veränderung, während die Proben 9 und 5 (Majoranextrakt und Cardamomenextrakt) mit 5,0 und 4,9 am höchsten gestiegen waren. Die Kontrolle (11) lag zu diesem Zeitpunkt bei 3,8, die Probe mit BHA etwas darunter mit 3,1. Ein geringer Anstieg wurde bei Versuchsreihe 1 (Salbeierextrakt) mit 1,3 und Versuchsreihe 3 (Rosmarinextrakt) mit 2,0 verzeichnet. Den Kontrollwert übertrafen außer den Chargen mit Cardamomen- und Majoranextrakt (5 und 9) noch die Versuchsreihen 4 und 6 (Nelken- und weißer Pfefferextrakt). Nach 35 Versuchstagen bestand in etwa die gleiche Formation. Jedoch hatte die Probe mit Nelkenextrakt (4) mit der POZ von 289,2 von den stark gestiegenen Proben den niedrigsten Wert. Den geringsten Endwert mit 4,2 hatte Charge 10 (Petrolätherextrakt von handelsüblichem Rosmarinextrakt). Nur die Probe mit Cardamomenextrakt (5) mit 327,4 überstieg geringfügig den Kontrollwert von 325,0. Alle anderen Extraktproben lagen wenig oder sehr viel

unterhalb des Kontrollwertes. Die Versuchsreihen mit Salbei- und Rosmarinextrakt (1 und 3) mit den POZZ von 5,6 und 6,5 lagen unterhalb der Probe mit BHA, die bei 16,4 lag. Diese drei Proben und außerdem Probe 10 (Petrolätherextrakt von handelsüblichem Rosmarinextrakt) befanden sich im Gegensatz zu allen anderen Chargen am 35. Tag noch in der Induktionsperiode.

Säurezahlen:

Die Säurezahlen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Nach 42 Versuchstagen waren die SZZ der Kontrolle (11) und der Charge mit Cardamomenextrakt (5) mit je 4,2 am höchsten gestiegen. In Probe Nr. 10 (Petrolätherextrakt von handelsüblichem Rosmarinextrakt) konnten noch gar keine und in den Proben 1, 3 und 12 (Salbelextrakt, Rosmarinextrakt und BHA) nur sehr wenig neugebildete freie Fettsäuren ermittelt werden. Bis zum 21. Tage lagen alle Werte noch zwischen 0,6 und 1,2. Ab dem 32. Tag divergierten die SZZ dann erheblich. Die Fettprobe mit Nelkenextrakt (4) lag mit der SZ von 2,7 am 42. Tag an der untersten Grenze der stark angestiegenen Proben.

Abb. 1 und 2 geben die Extinktionswerte der UV-Destillationsmethode wieder.

UV-Destillationsmethode:

Am 11. Tag waren in allen Fällen deutliche Extinktionswerte sowohl der gesättigten als auch der ungesättigten Aldehyde zu erkennen. In allen Fällen wurden die Extinktionen des II. Maximums (gesättigte Al-

dehyde) vom I. Maximum (ungesättigte Aldehyde) erheblich übertroffen.

Die Proben von Salbelextrakt (1) mit einer Extinktion von 0,09, von Muskatnußextrakt (3) mit 0,098 und von Petrolätherextrakt aus handelsüblichem Rosmarinextrakt (10) mit 0,092 zeigten den geringsten Anstieg des I. Maximums. Am höchsten gestiegen waren die Chargen mit Nelken- und Cardamomenextrakt (4 und 5) mit Werten von 0,42 und 0,43. Am 40. Versuchstag lag die Probe mit weißem Pfefferextrakt (6) mit dem höchsten Gehalt an ungesättigten Aldehyden bei einer Extinktion von 3,44. Den geringsten Anstieg verzeichneten Fette mit Salbelextrakt (1) mit 0,883, Fette mit Petrolätherextrakt aus handelsüblichem Rosmarinextrakt (10) mit 0,89, Fette mit Rosmarinextrakt (3) mit 1,02 und Proben mit BHA mit 1,18. Bis auf die Charge mit Extrakt aus weißem Pfeffer überstieg keine Probe den Kontrollwert, der mit der Fettprobe bei Cardamomenextraktzusatz (5) bei 3,08 lag. Bis auf den letzten Versuchstag waren die Chargen von weißem und schwarzem Pfeffer sehr ähnlich.

Beim II. Maximum der UV-Destillationsmethode wurden ähnliche Verhältnisse festgestellt, wenngleich alle Werte sehr viel geringer waren. Am Ende der Versuchsreihe - am 40. Tag - übertrafen die Proben mit weißem Pfefferextrakt (6), Cardamomenextrakt (5), Nelkenextrakt (4) und Majoranextrakt (9) den Kontrollwert von 0,28. Geringen Extinktionsanstieg entwickelten wie beim I. Maximum die Proben 10, 1, 3 und 12 (Petrolätherextrakt aus handelsüblichem Rosmarinextrakt, Salbelextrakt, Rosmarinextrakt und BHA), die um 0,1

lagen. Am 19. Tag war beim Kontrollwert (11) ein sehr hoher Anstieg von gesättigten Aldehyden zu verzeichnen, der zum 28. Tag hin wieder um etwa $1/3$ abnahm. Chargen mit Macisextrakt (8), Muskatnußextrakt (2) und schwarzem Pfefferextrakt (7) zeigten bis zum 28. Tag einen deutlichen Anstieg, der zum 40. Tag hin wieder absank.

Bei der Wellenlänge von 250 nm trat bei der Messung der BHA-haltigen Probe ein Nebenmaximum auf, das zu Beginn leicht anstieg und zum 40. Tag hin wieder abnahm. In allen folgenden Modellversuchen zeigte dieses Nebenmaximum einen ähnlichen Verlauf.

Die sensorischen Befunde (Tabelle 1) stimmten mit dem Auftreten von Aldehyden in etwa überein; nicht aber mit dem Peroxidgehalt. Am 7. Tag konnte bei Proben mit der POZ von 5,0 noch keinerlei ranziger Geruch nachgewiesen werden, der Aldehydnachweis war negativ. Am 35. Tag waren aber Probe 10 mit der POZ von 4,2 ranzig und das Fett mit Salbeiextraktzusatz (1) mit 5,6 als sehr ranzig anzusprechen.

Zusammenfassend sei festgestellt, daß Salbeiextrakt, Rosmarinextrakt und Petrolätherextrakt aus handelsüblichem Rosmarinextrakt eine sehr gute antioxydative Aktivität besitzen. Wesentlich geringer antioxydativ wirksam sind Nelken-, Macis-, Majoran- und Muskatnußextrakt. Schwarzer Pfefferextrakt ist sehr schwach ranzigkeitshemmend, während sich weißer Pfefferextrakt als indifferent und Cardamomenextrakt als prooxydativ erwies.

Tabelle 1

Peroxidzahlen und sensorische Bewertung von Versuch I in Abhängigkeit von der Lagerungszeit
(Substrat: Schweineschmalz A)

Versuchs- reihe	Lagerdauer in Tagen					ranzig	5,6 sehr	ranzig
	0	7	15	25	35			
1		1,3 nicht ranzig	1,9 nicht ranzig	4,3			5,6 sehr	ranzig
2		3,3 "	34,8 leicht	214,6		"	314,6 "	"
3		2,0 "	3,0 nicht	4,4		"	6,5	"
4		4,8 "	32,5	147,4		"	289,2	"
5		4,9 "	112,0 sehr	271,4 sehr		"	327,4 sehr	"
6		4,5 "	82,8 "	253,0 "		"	322,4 "	"
7		3,6 "	54,0	233,0 "		"	333,8 "	"
8		2,9 "	9,6 leicht	159,0		"	310,4 "	"
9		5,0 "	12,2 "	170,0 sehr		"	309,2 "	"
10		0,6 "	1,0 nicht	2,5 leicht		"	4,2 leicht	"
11	0,34	3,8 "	94,6 sehr	262,0 sehr		"	325,0 sehr	"
12		3,1 "	7,0 nicht	11,7 leicht		"	16,4 leicht	"

Tabelle 2

Säurezahlen von Versuch I in Abhängigkeit von der Lagerungszeit
(Substrat: Schweineschmalz A)

Versuchsreihe	Lagerdauer in Tagen				
	0	11	21	32	42
1	-	0,7	0,7	0,7	0,7
2	-	0,6	0,9	2,1	3,4
3	-	0,6	0,6	0,7	0,7
4	-	0,7	0,7	1,6	2,7
5	-	0,8	1,2	2,6	4,2
6	-	0,7	1,0	2,5	3,9
7	-	0,6	0,9	2,2	3,8
8	-	0,8	0,8	1,8	3,1
9	-	0,7	0,7	1,6	3,1
10	-	0,6	0,6	0,5	0,5
11	0,6	0,7	1,1	2,9	4,2
12	-	0,7	0,6	0,7	0,7

Abbildung 1

I. Maximum (221 - 234 nm, ungesättigte Aldehyde) der UV-Destillationsmethode von Versuch I in Abhängigkeit von der Lagerungszeit.

(Substrat: Schweineschmalz A)

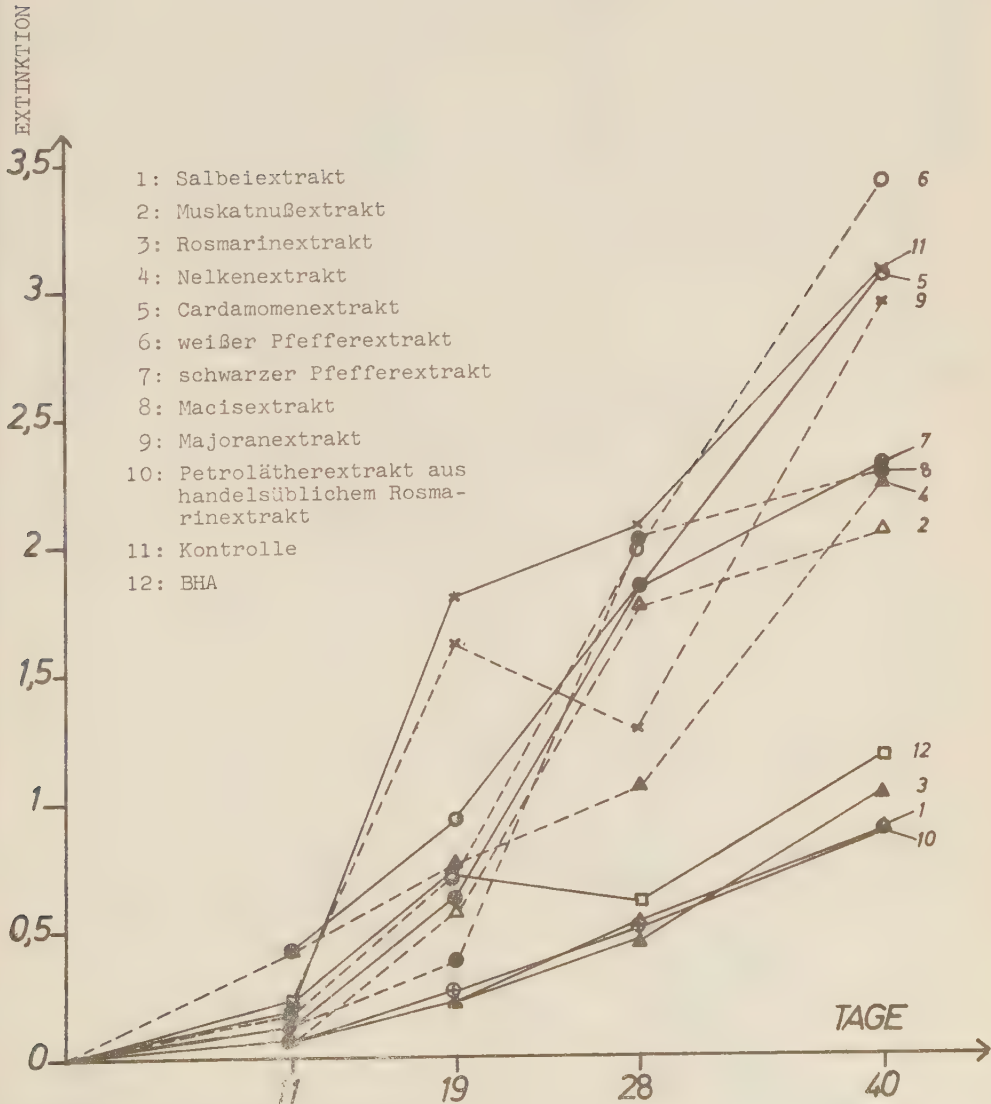
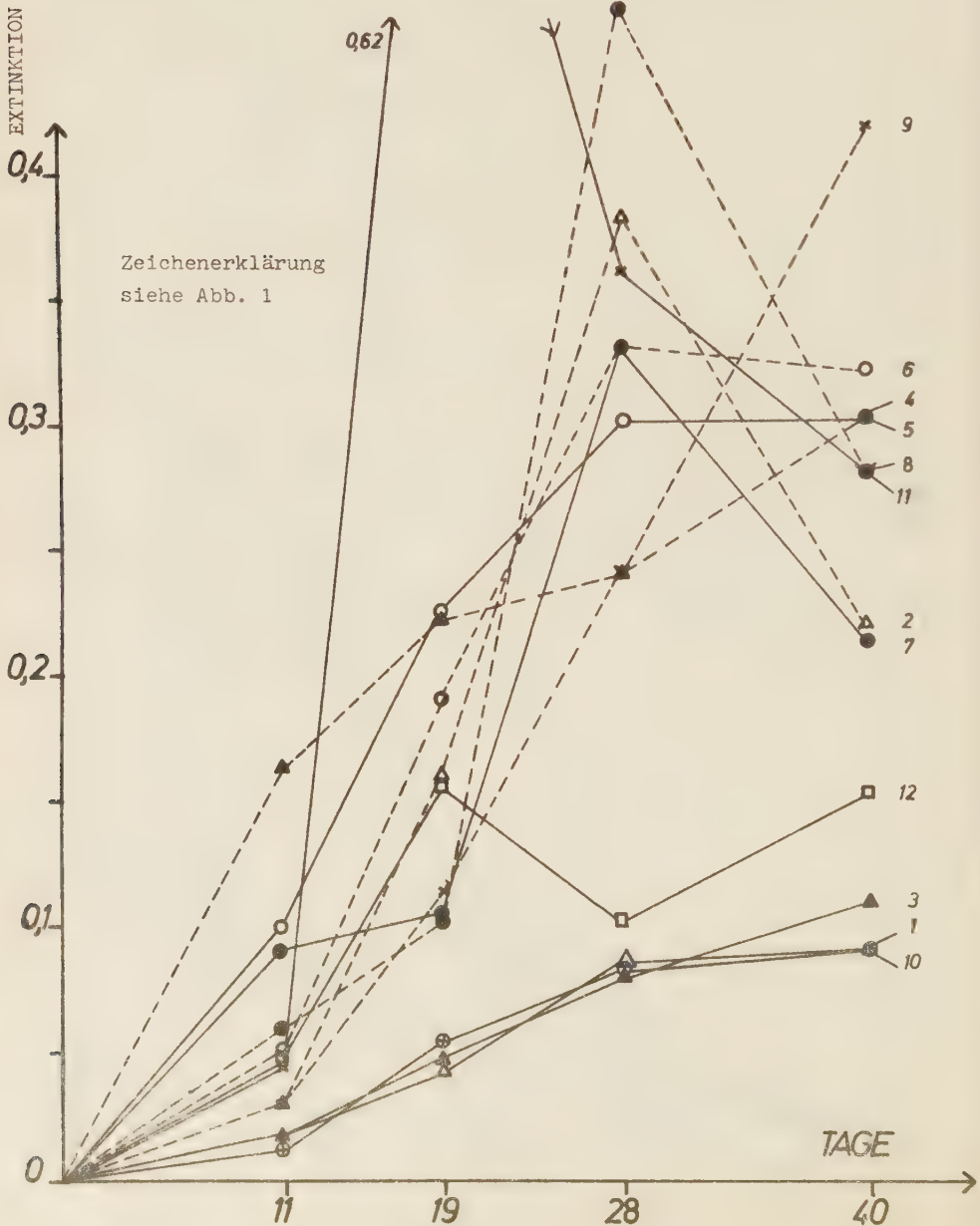


Abbildung 2

II. Maximum (276 - 284 nm, gesättigte Aldehyde) der UV-Destillationsmethode von Versuch I in Abhängigkeit von der Lagerungszeit.

(Substrat: Schweineschmalz A)



II. Versuch mit ätherischen Ölen

1. Material und Arbeitsmethode

Als Substrat diente Schweineschmalz A (Herstellung und Kennzahlen siehe Versuch I).

Die ätherischen Öle, die aus den in Versuch I geprüften jeweiligen Gewürzextrakten isoliert worden waren, wurden 0,03 %ig dem Schmalz zugesetzt. Ihre Wirksamkeit wurde gegenüber einer Kontrollcharge und einer Charge mit einem synthetischen Antioxydans (BHA) geprüft.

Folgende Zusätze wurden untersucht:

- I : Ätherisches Öl aus Salbelextrakt
- II : Ätherisches Öl aus Muskatnußextrakt
- III : Ätherisches Öl aus Rosmarinextrakt
- IV : Ätherisches Öl aus Nelkenextrakt
- V : Ätherisches Öl aus Cardamomenextrakt
- VI : Ätherisches Öl aus weißem Pfefferextrakt
- VII : Ätherisches Öl aus schwarzem Pfefferextrakt
- VIII : Ätherisches Öl aus Macisextrakt
- IX : BHA
- X : Kontrolle

Die Proben wurden in offenen Petrischalen im Brutschrank bei 50° C 42 Tage gelagert.

Die Nachweise der Fettveränderungen im Zuge der Fettautoxydation waren die gleichen wie in Versuch I.

2. Ergebnisse

Peroxidzahlen:

Die POZZ der Proben mit ätherischen Ölen (Tabelle 3) stiegen ab dem achten Tage erheblich an. Der Kontrollwert und die zu untersuchenden Chargen stiegen gleichermaßen steil an und bewegten sich am 36. Tag alle um eine POZ von 320. Sehr geringfügig setzte sich die Versuchsreihe mit ätherischem Öl aus Rosmarin (III) nach unten ab. Eine einzige augenfällige Ausnahme bildete das Nelkenöl (IV), das als einziges das Fett antioxydativ beeinflusste. Die Induktionsperiode wurde durch Nelkenöl etwa verdoppelt. Bis zum 36. Tag stieg die Probe mit Nelkenöl auf 245 an und lag immer noch um $1/4$ unterhalb den übrigen Proben mit ätherischen Ölen und dem Kontrollwert.

Säurezahlen:

Die SZZ (Tabelle 4) zeigten ähnliche Tendenzen wie die POZZ. Am 11. Tag waren die SZZ aller Proben mit ätherischen Ölen und der Kontrolle leicht gestiegen. Nur die Versuchsreihe mit ätherischem Öl von Nelkenextrakt (IV) zeigte noch keine Veränderung. Während alle Proben ab dem 21. Tag deutlich erhöhte Werte aufwiesen, stieg der Gehalt an freien Fettsäuren bei Schmalz mit Nelkenölzusatz nur allmählich und erreichte am 42. Tag einen Wert von 2,2. Alle Chargen mit ätherischen Ölen lagen mit ihren SZZ geringfügig unterhalb der Kontrolle, die 4,2 erreichte. Nach den Proben mit Nelkenöl (IV) lagen die mit Rosmarinöl (III) mit 3,5 am besten.

UV-Destillationsmethode:

Abbildungen 3 und 4 enthalten die Extinktionsmaxima der UV-Destillationsmethode. Am 12. Tag waren alle

Werte der ungesättigten (I. Maximum) und der gesättigten Aldehyde (II. Maximum) der Proben mit Zusätzen erheblich höher als bei der Kontrolle. Am 20. Tag war der Anstieg von Probe I (Ätherisches Öl von Salbeieextrakt) und Probe VI (Ätherisches Öl von weißem Pfeffereextrakt) besonders hoch, die beide in der darauffolgenden Messung (32. Tag) wieder absanken, aber zum 41. Tag hin wieder anstiegen. Bei den Extinktionswerten des I. Maximums setzte sich die Probe mit Nelkenöl (IV) wieder deutlich von den übrigen Proben ab. Am 11. Tag überstieg sie den Kontrollwert, lag aber in der Folgezeit deutlich darunter. Am 41. Tag lag sie mit 2,08, zusammen mit Probe II (Ätherisches Öl von Muskatnußextrakt), die eine Extinktion von 2,65 erreichte, als einzige Probe unterhalb des Kontrollwerts, der 3,08 anzeigte. Alle anderen Proben hatten einen höheren und teilweise einen beträchtlich höheren Gehalt an ungesättigten Aldehyden als die Kontrollprobe, wie z. B. Probe V (Cardamomenöl), Probe III (Rosmarinöl) und Probe VI (Ätherisches Öl von weißem Pfeffer), die bis auf eine Extinktion von 6,24 angestiegen war.

Am 41. Tag lag nur das Extinktionsmaximum der gesättigten Aldehyde von Probe II (Ätherisches Öl von Muskatnußextrakt) unter dem der Kontrolle. Besonders hoch darüber lagen Probe VI (Ätherisches Öl von weißem Pfeffereextrakt), Probe III (Ätherisches Öl von Rosmarinextrakt) und Probe V (Ätherisches Öl von Cardamomenextrakt).

Die organoleptische Prüfung der Proben konnte als Ranzigkeitsnachweis nicht herangezogen werden, da durch den starken Eigengeruch der Zusätze eine be-

ginnende oder bereits bestehende Ranzigkeit des Fettes meist überdeckt wurde.

Als eindeutiges Ergebnis wurde die schwache anti-oxydative Wirkung von ätherischem Öl aus Nelkenextrakt festgestellt. Die übrigen ätherischen Öle sind indifferent oder sogar prooxydativ, wie ätherisches Öl aus weißem Pfefferextrakt, ätherisches Öl aus Rosmarinextrakt und ätherisches Öl aus Cardamomenextrakt.

Tabelle 3

Peroxidzahlen von Versuch II in Abhängigkeit von der Lagerungszeit
(Substrat: Schweineschmalz A)

Versuchsreihe	Lagerdauer in Tagen				
	0	8	16	26	36
I	-	5,7	109,7	257,0	328,2
II	-	5,4	100,6	241,0	322,0
III	-	5,1	89,0	241,0	317,0
IV	-	4,5	22,6	110,8	245,0
V	-	5,2	101,0	246,0	323,0
VI	-	5,3	113,0	253,4	323,6
VII	-	7,0	129,4	267,2	324,8
VIII	-	5,5	99,8	256,6	322,4
IX	-	3,1	7,0	11,7	16,4
X	0,34	3,8	94,6	262,0	325,0

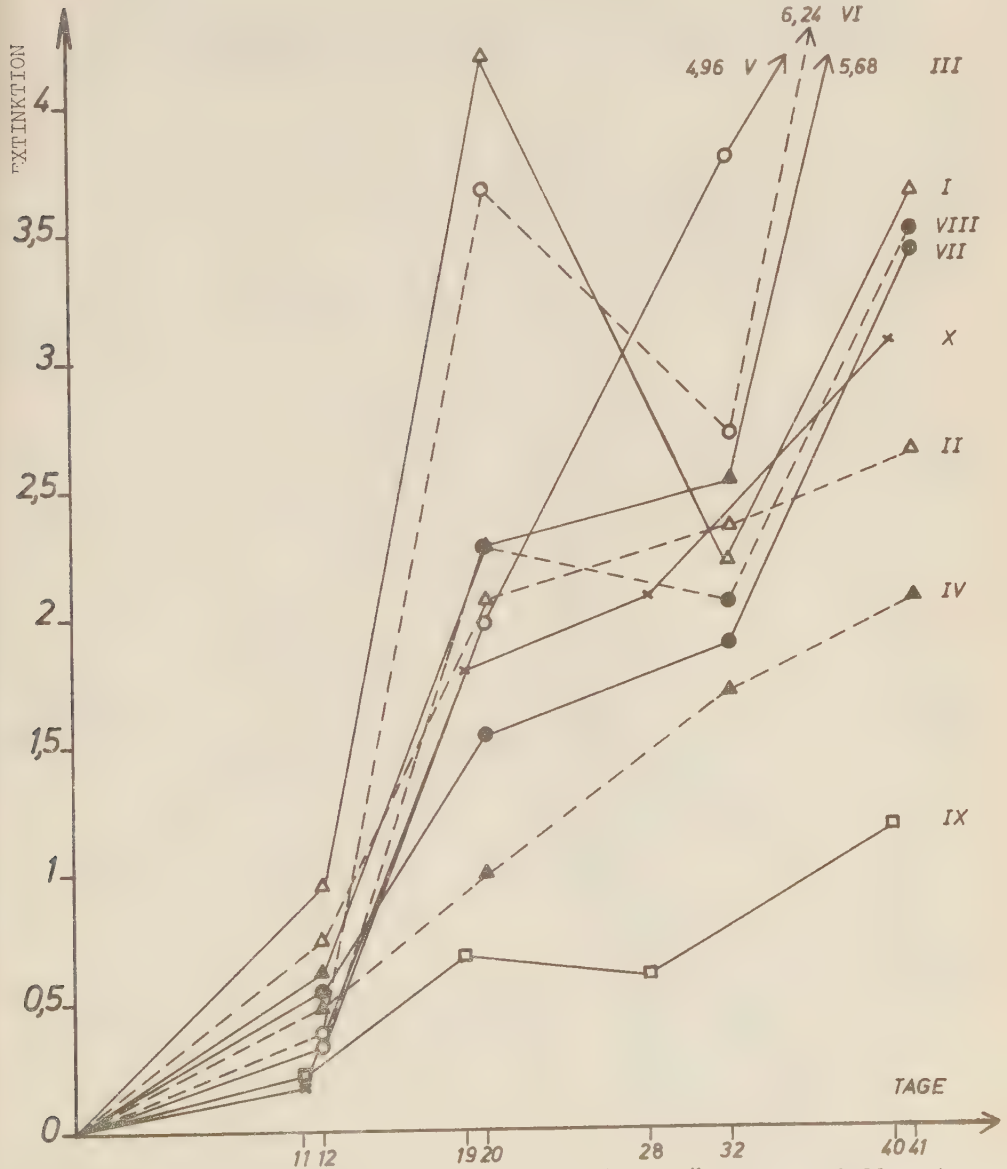
Tabelle 4

Säurezahlen von Versuch II in Abhängigkeit von der Lagerungszeit
(Substanz: Serwinoeschmalz A)

Versuchsreihe	Lagerdauer in Tagen				
	0	11	21	32	42
I	-	0,7	1,1	2,3	3,9
II	-	0,7	1,0	2,2	3,7
III	-	0,7	1,0	2,3	3,5
IV	-	0,6	0,8	1,2	2,2
V	-	0,7	0,9	2,1	3,8
VI	-	0,7	1,1	2,4	3,6
VII	-	0,7	1,2	2,5	3,8
VIII	-	0,7	1,1	2,3	3,8
IX	-	0,7	0,6	0,7	0,7
X	0,6	0,7	1,1	2,9	4,2

Abbildung 3

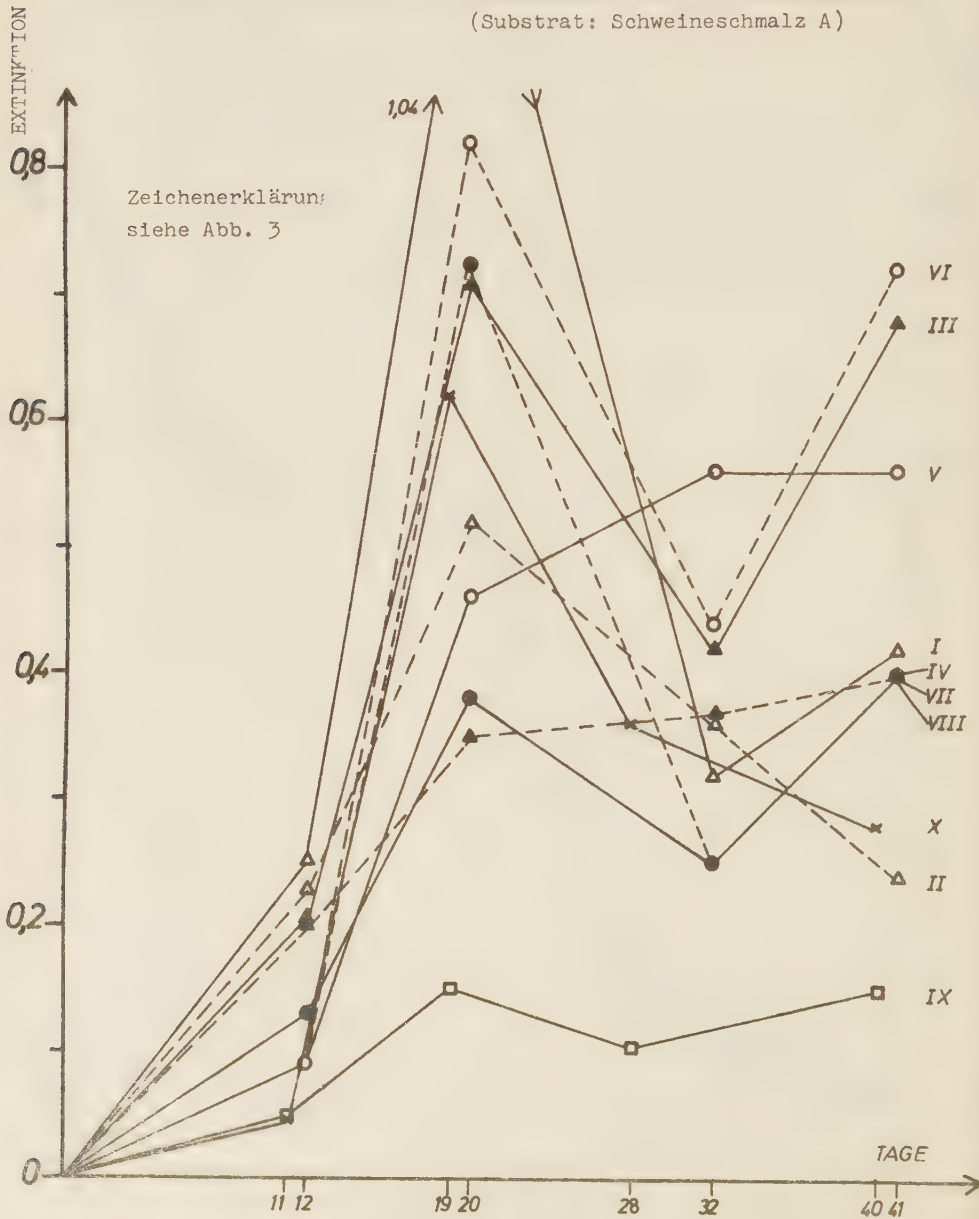
I. Maximum (221 - 234 nm, ungesättigte Aldehyde) der UV-Destillationsmethode von Versuch II in Abhängigkeit von der Lagerungszeit.
(Substrat: Schweineschmalz A)



- | | |
|---------------------------------|--------------------------------------|
| I Äther. Öl aus Salbeieextr. | VI Äther. Öl aus w. Pfefferextr. |
| II Äther. Öl aus Muskatnußextr. | VII Äther. Öl aus schw. Pfefferextr. |
| III Äther. Öl aus Rosmarinextr. | VIII Äther. Öl aus Macisextr. |
| IV Äther. Öl aus Nelkenextr. | IX BHA |
| V Äther. Öl aus Cardamomenextr. | X Kontrolle |

Abbildung 4

II. Maximum (276 - 284 nm, gesättigte Aldehyde) der UV-Destillationsmethode von Versuch II in Abhängigkeit von der Lagerungszeit.
(Substrat: Schweineschmalz A)



III. Versuch mit Gewürzextrakten, aus denen das ätherische Öl entfernt wurde

1. Material und Arbeitsmethode

Als Substrat wurde Schweineschmalz A verwendet (Herstellung und Kennzahlen siehe Versuch I). Aus Gründen der Vereinfachung werden die zu untersuchenden Gewürzextrakte, aus denen das ätherische Öl entfernt wurde, im folgenden als "Rückstände" bezeichnet.

Die "Rückstände" von Salbei-, Muskatnuß-, Rosmarin-, Nelken-, Cardamomen-, weißem und schwarzem Pfeffer- und Macisextrakt, sowie BHA wurden in einer Konzentration von 0,03 % dem Schmalz zugesetzt.

Folgende Zusätze wurden geprüft:

- A : "Rückstand" von Salbelextrakt
- B : "Rückstand" von Muskatnußextrakt
- C : "Rückstand" von Rosmarinextrakt
- D : "Rückstand" von Nelkenextrakt
- E : "Rückstand" von Cardamomenextrakt
- F : "Rückstand" von weißem Pfefferextrakt
- G : "Rückstand" von schwarzem Pfefferextrakt
- H : "Rückstand" von Macisextrakt
- I : BHA
- K : Kontrolle

Die Lagerung der Proben und die Ranzigkeitsnachweise erfolgten wie in Versuch I.

2. Ergebnisse

Peroxidzahlen:

Alle POZZ der Chargen mit "Rückständen" (Tab. 5) lagen von Anfang bis Ende des Versuchs unterhalb denen des Kontrollwertes. Bei Proben mit "Rückstand" von Salbelextrakt (A) und "Rückstand" von Nelkenextrakt (D) wurde am 36. Tag mit POZZ von 4,8 und 6,5 der niedrigste Gehalt an Peroxiden ermittelt. Die Charge mit "Rückstand" von Muskatnußextrakt (B) lag nach ebenfalls geringem Anstieg am 36. Tag bei 30,2. Bei Versuchsreihe H ("Rückstand" von Macisextrakt) wurde eine Verlängerung der Induktionsperiode bis zum 26. Tag festgestellt; erst ab diesem Zeitpunkt stieg der Gehalt an Peroxiden steil an. Dagegen stieg die Peroxidzahl der Kontrolle stark ab dem 7. Tage an. Die Probe mit "Rückstand" von Rosmarinextrakt (C) hatte am 16. Tag noch eine POZ von 21,5 - alle noch nicht erwähnten Proben lagen zu diesem Zeitpunkt schon bei POZZ zwischen 45 und 60 - stieg ab diesem Zeitpunkt jedoch erheblich an und erreichte am 36. Tag einen Peroxidwert von 285,4.

Säurezahlen:

Noch am letzten Versuchstag lagen alle SZZ der Proben mit Zusätzen (Tabelle 6) unter der SZ der Kontrolle, die 4,2 erreichte. Bis zum 21. Tag lagen alle SZZ zwischen 0,7 und 1,1; ab diesem Zeitpunkt änderten sich die Werte sehr unterschiedlich. Nahezu unveränderte Gehalte an freien Fettsäuren ergaben die Chargen mit "Rückständen" von Salbelextrakt und Nelkenextrakt (A und B) beide mit 0,7. Am 32. Tag war Versuchsreihe H (Rückstand von Macisextrakt) mit der SZ von 0,8 noch kaum verändert, stieg aber bis zum 42. Tag auf 1,6 an. Ihr folgten Versuchs-

reihe C ("Rückstand" von Rosmarinextrakt) mit 2,5 und Versuchsreihe B ("Rückstand" von Muskatnußextrakt) mit 3,1. Die übrigen unerwähnten Proben mit "Rückständen" lagen zwischen letztgenannter Reihe und dem Kontrollwert.

UV-Destillationsmethode:

Die Extinktionswerte der gesättigten und ungesättigten Aldehyde (Abb. 5 und 6) zeigten nur bei Versuchsreihe A ("Rückstand" von Salbelextrakt) und Versuchsreihe D ("Rückstand" von Nelkenextrakt) auffallend niedrige Werte. Beide hatten am 41. Tag eine Extinktion der ungesättigten Aldehyde von 1,1, der gesättigten Aldehyde von 0,112 und 0,1. Bis zum 32. Tag lagen die Werte von Versuchsreihe H ("Rückstand" von Macisextrakt) ausgesprochen niedrig; stiegen jedoch bis zum 41. Tag erheblich an. Bis auf die Charge mit "Rückstand" des Rosmarinextraktes (C) und die schon beschriebenen Versuchsreihen A und D lagen alle Werte am 41. Tag gering oder erheblich höher als die der Kontrolle. Besonders hohe Werte wiesen Versuchsreihe F ("Rückstand" von weißem Pfefferextrakt) und Versuchsreihe B ("Rückstand" von Muskatnußextrakt), sowohl im I. wie im II. Maximum auf. Das II. Maximum wurde vom "Rückstand" aus Macisextrakt (H) jedoch noch übertroffen.

Die ersten organoleptischen Veränderungen (Tab. 5) konnten am 8. Tag bei Probe E ("Rückstand" von Cardamomenextrakt) "ranzig" und Probe F ("Rückstand" von weißem Pfefferextrakt) "leicht ranzig" wahrgenommen werden. Am 16. Tag konnte von allen Proben nur noch die Charge mit "Rückstand" von Nelkenex-

trakt (D) als "nicht ranzig" angesprochen werden. Alle übrigen Proben waren leicht ranzig oder schon sehr verdorben. Am 36. Tag war Probe A ("Rückstand" von Salbeieextrakt) leicht ranzig, alle übrigen Proben ranzig oder sehr ranzig.

Zusammenfassung der Besprechung der Ergebnisse der Versuche

Ein Vergleich der Ergebnisse der drei vorausgegangenen Versuche ist möglich, da alle Extrakte und Extraktbestandteile jeweils der gleichen Gewürzcharge entstammten und am selben Substrat, nämlich Schweineschmalz A geprüft wurden.

Beim Vergleich der Ergebnisse kann folgendes ausgesagt werden:

Obwohl alle ätherischen Öle, außer dem von Nelkenextrakt, keine antioxydative ja sogar prooxydative Wirkung aufwiesen, änderten sich die Ergebnisse bei Wegnahme der ätherischen Öle aus den Extrakten nicht wesentlich. Beim Rosmarinextrakt darf sogar angenommen werden, daß das ätherische Öl eine starke synergistische Wirkung ausübt, da der Rosmarinextrakt ohne ätherisches Öl ("Rückstand") ein wesentlich stärkeres Ansteigen des Gehaltes an primären sowie sekundären Oxydationsprodukten bewirkte als der Gesamtextrakt. Der Entzug des ätherischen Öls aus Salbeieextrakt bewirkte eine geringe, beim Nelkenextrakt sogar eine große Steigerung der antioxydativen Wirkung. Nelkenextrakt ohne ätherisches Öl hatte nahezu dieselbe antioxydative Aktivität wie Salbei- und Rosmaringesamtextrakt, und das obwohl das ätherische Öl des Nelkenextrakts von allen geprüften ätherischen Ölen die beste

hemmende Wirkung aufwies. Muskatnußextrakt ohne ätherisches Öl bewirkte eine Verlängerung der Induktionsperiode bis zum 30. Tag; Muskatnußgesamtextrakt verzögerte dagegen den Anstieg der POZ nur bis zum 15. Tag.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß Salbeiextrakt mit und ohne ätherischem Öl, Nelkenextrakt ohne ätherisches Öl und Rosmaringesamtextrakt bei Konzentrationen von 0,03 % bessere Antioxydantien sind, als vergleichsweise BHA.

Das alle anderen Inhibitoren überragende Antioxydans, nämlich Petrolätherextrakt aus handelsüblichem Rosmarinextrakt, weist sogar in der halben Gewichtskonzentration (0,015 %) die besten Ergebnisse auf.

Tabelle 5

Peroxidzahlen und sensorische Bewertung von Versuch III in Abhängigkeit von der Lagerungszeit
(Substrat: Schweineschmalz A)

Versuchs- reihe	Lagerdauer in Tagen						26	36
	0	8	16	24	32	40		
A	0,8	nicht	ranzig	1,4	leicht	ranzig	2,9	leicht
B	2,7	"	"	7,2	"	"	14,2	"
C	4,4	"	"	21,5	"	"	143,8	"
D	1,2	"	"	1,9	nicht	"	4,3	"
E	4,7	"	"	61,0	"	"	245,4	sehr
F	4,5	leicht	"	46,4	leicht	"	235,8	"
G	3,8	nicht	"	55,2	"	"	235,0	"
H	1,9	nicht	"	4,8	"	"	19,9	"
J	3,1	nicht	"	7,0	nicht	"	11,7	leicht
K	0,34	3,8	nicht	"	94,6	sehr	262,0	sehr

Tabelle 6

Säurezahlen von Versuch III in Abhängigkeit von der Lagerungszeit
(Substrat: Schweineschmalz A)

Versuchsreihe	0	Lagerdauer in Tagen				42
		11	21	32		
A	-	0,7	0,7	0,6		0,7
B	-	0,7	0,7	1,7		3,1
C	-	0,7	0,8	1,3		2,5
D	-	0,6	0,6	0,7		0,7
E	-	0,7	0,9	2,1		3,6
F	-	0,7	1,0	2,0		3,7
G	-	0,7	1,1	2,0		3,5
H	-	0,7	0,7	0,8		1,6
I	-	0,7	0,6	0,7		0,7
K	0,6	0,7	1,1	2,9		4,2

Abbildung 5

I. Maximum (221 - 234 nm, ungesättigte Aldehyde) der UV-Destillationsmethode von Versuch III in Abhängigkeit von der Lagerungszeit.

(Substrat: Schweineschmalz A)

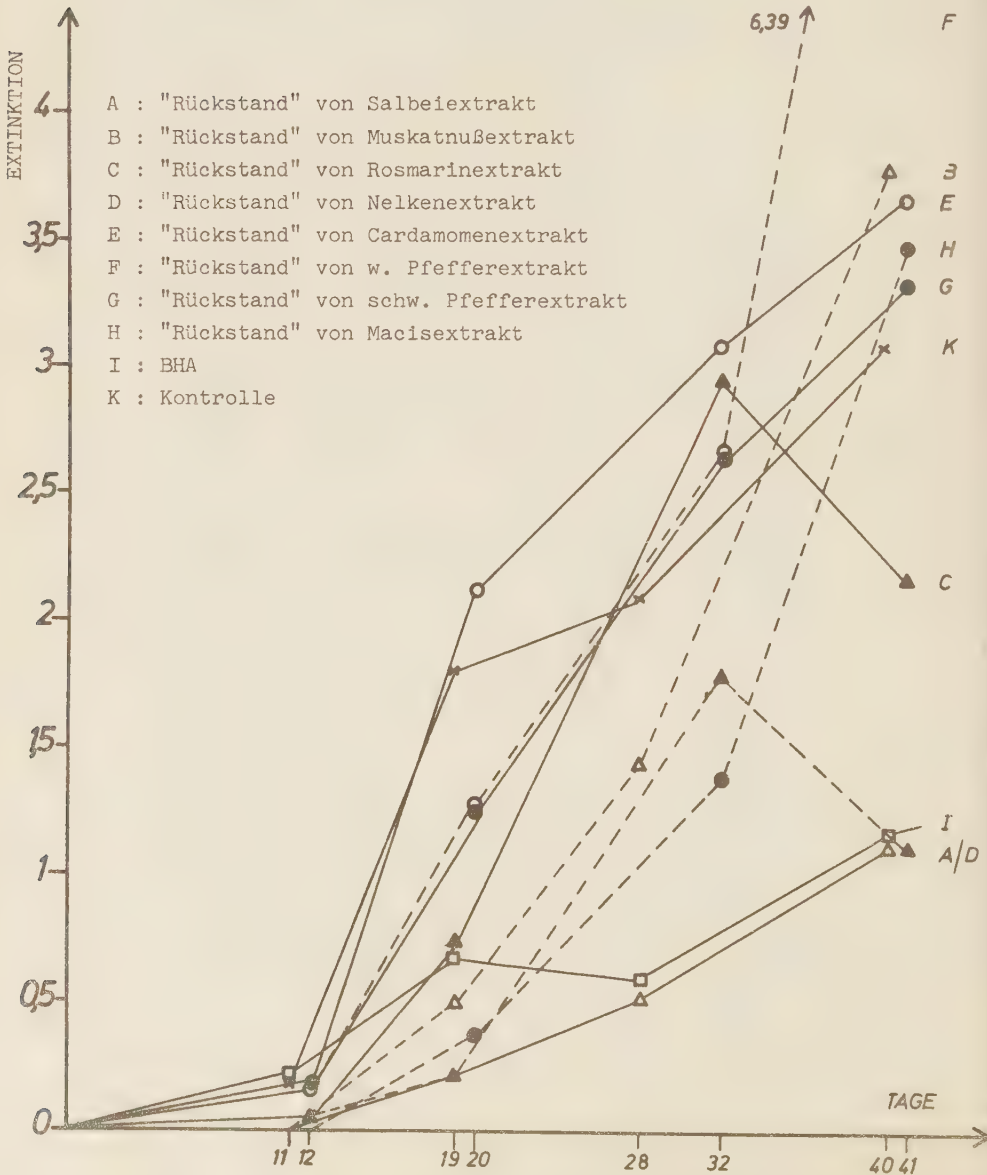
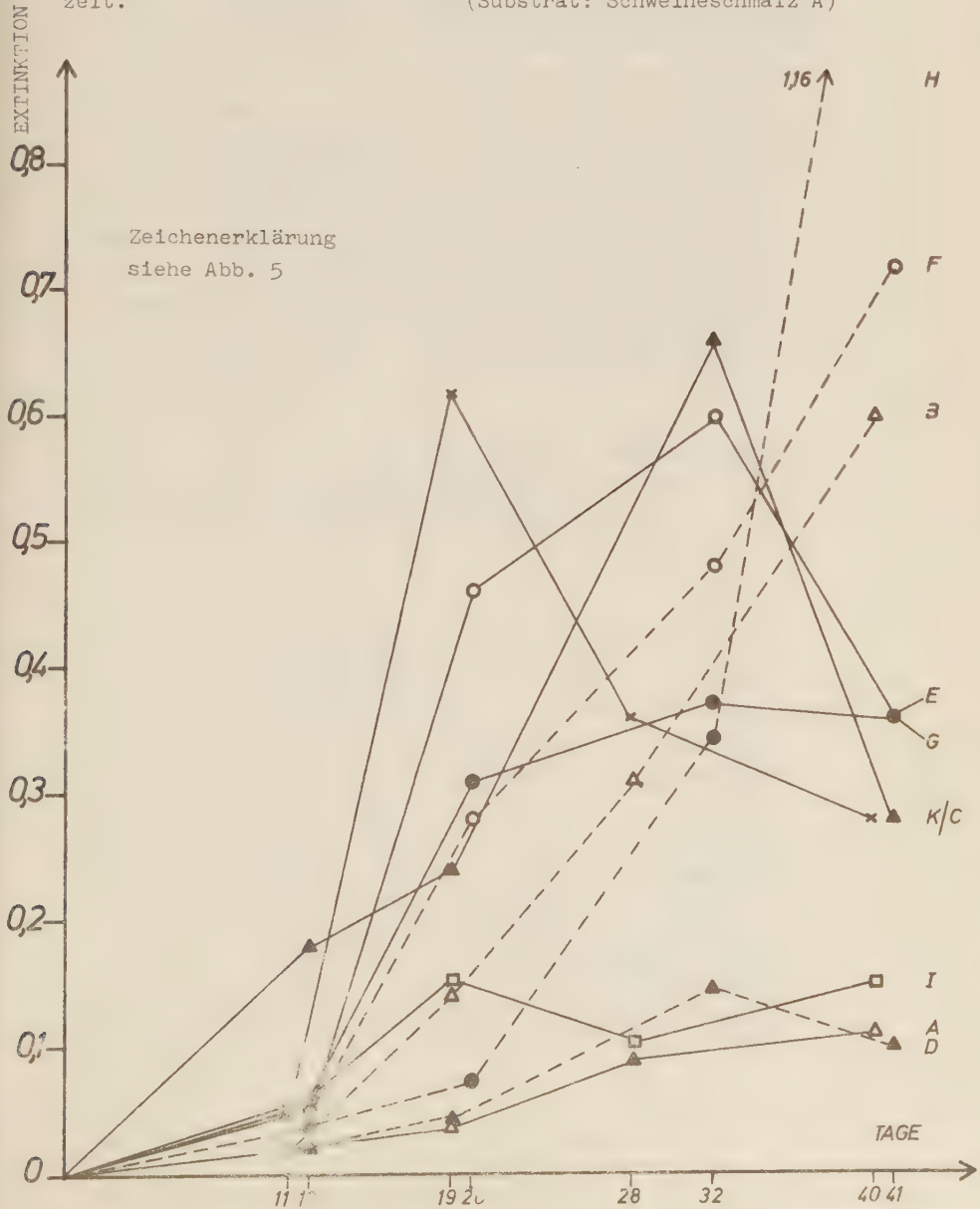


Abbildung 6

II. Maximum (276 - 284 nm, gesättigte Aldehyde) der UV-Destillationsmethode von Versuch III in Abhängigkeit von der Lagerungszeit.
(Substrat: Schweineschmalz A)



IV. Versuch mit Gewürzextrakten, einem Extraktionsrückstand von Rosmarin und selbsthergestellten Fraktionen des Rosmarinextraktes

1. Material und Arbeitsmethode

Als Substrat diente frisches Schweineschmalz. Die POZ betrug 0,2, die SZ 0,7, mit der UV-Destillationsmethode konnten im Bereich zwischen 215 und 300 nm keine Maxima nachgewiesen werden. Dieses Schmalz wurde als Schweineschmalz B bezeichnet. Bei den Zusätzen handelte es sich um zwei verschiedene Gewürzextrakte von Rosmarin; einmal um pulverisierten, handelsüblichen (Rosmarinextrakt I), das andere Mal um eine zähe Masse (Rosmarinextrakt II). Vom erstgenannten Extrakt wurde auch der zugehörige Extraktionsrückstand geprüft. Vergleichend zum Rosmarinextrakt II wurden Salbei- und Muskatnußextrakt untersucht. Die guten Ergebnisse, die mit Rosmarinextrakt erzielt wurden, veranlaßten mich, Rosmarinextrakt I wie folgt aufzuarbeiten:

1 g Rosmarinextrakt wurde in 20 ml Wasser gelöst und über Nacht in eine Schüttelapparatur gebracht. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat so lange in Äthylacetat ausgeschüttelt, bis es farblos war, dies geschah achtmal. Die Äthylacetatausschüttelung wurde auf ca. 60 ml im Rotationsverdampfer eingengt. Diese Lösung wurde zur Entwässerung mit sechs Spatelspitzen Natrium sulfur. siccum versetzt. Das Salz wurde abfiltriert und zweimal mit Äthylacetat nachgewaschen. Die Äthylacetatlösung wurde bis zur Trockne eingengt (= Fraktion II).

Die von der Äthylacetatausschüttelung verbliebene,

wässrige Lösung wurde in einem kleinen Deckelglas einige Stunden gefriergetrocknet (= Fraktion III). Der nicht wasserlösliche Rosmarinextrakt wurde vom Filtrierpapier in ein Deckelglas gekratzt (= Fraktion I). Von den drei gewonnenen Zusätzen, die als Fraktion I, Fraktion II und Fraktion III bezeichnet werden, wurde ein Dünnschichtchromatogramm auf Kieselgel angefertigt. Als Fließmittel diente Äthylacetat-Methanol-Wasser im Verhältnis 100:16,5:13,5. Unter der UV-Lampe waren bei Fraktion II nach der Trennung deutliche gelbe Flecken zu sehen. Nach Besprühen mit basischem Bleiacetat traten diese Flecken noch deutlicher hervor, was darauf hindeutet, daß sich in Fraktion II Flavone angereichert haben (109).

Folgende Zusätze wurden auf ihre antioxydative Wirkung untersucht und dem Schmalz in einer Konzentration von 0,03 % zugegeben:

- a : Rosmarinextrakt I
- b : Extraktionsrückstand von Rosmarinextrakt I
- A : Salbelextrakt
- B : Muskatnußextrakt
- C : Rosmarinextrakt II
- D : BHA
- E : Kontrolle
- F : Fraktion I
- G : Fraktion II
- H : Fraktion III

Die Lagerung erfolgte wie in Versuch I beschrieben.

Die POZZ wurden etwa alle vier bis acht Tage ermittelt.

die SZZ zuerst nach einer, dann nach jeweils zwei Wochen. Die UV-Destillationsmethode wurde innerhalb des Versuchszeitraums viermal angewendet. Die letzte Untersuchung wurde am 46. Lagerungstag durchgeführt.

2. Ergebnisse

Peroxidzahlen:

Die Ergebnisse der POZ-Bestimmungen sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Während der Untersuchungsdauer von 46 Tagen waren die POZZ von Versuchsreihe b (Extraktionsrückstand von Rosmarinextrakt I) erheblich und von Versuchsreihe H (Fraktion III) geringfügig höher als die des Kontrollwerts (E). Am 5. Tag war die POZ von Versuchsreihe b (Extraktionsrückstand von Rosmarinextrakt I) schon auf 45,6 gestiegen, während vergleichsweise die Proben mit Rosmarinextrakt I und II (a und C), Salbei- und Muskatnußextrakt (A und B), sowie Proben mit Fraktion I (F) und BHA (D) Werte zwischen 0,4 und 3,2 erreichten. Bis zum 46. Tag stiegen die POZZ dieser sechs Zusätze kaum an. Mit Werten von 5,3 (bei Zusatz von Rosmarinextrakt I), 6,1 (bei Zusatz von Salbelextrakt), 6,4 (bei Zusatz von Fraktion I), 11,8 (bei Zusatz von BHA) und 14,8 (bei Zusatz von Muskatnußextrakt), lagen sie noch in der Induktionsperiode.

Säurezahlen:

Die Säurezahlen von Versuch IV sind in Tabelle 8 angegeben. Die SZZ zeigten die gleiche Tendenz wie die POZZ. Die Chargen mit den vier Gewürzextrakten, BHA und Fraktion I (a, A, B, C, D und F) lagen mit einer sehr geringen Zunahme an freien Fettsäuren am 47. Tag

alle bei 0,9, die Kontrolle bei 6,1. Sie wurde vom Extraktionsrückstand von Rosmarinextrakt I (b) und von Fraktion III (H) mit je 8,5 um ca. $1/3$ übertroffen.

UV-Destillationsmethode:

Die Extinktionswerte der UV-Destillationsmethode, die in den Abb. 7 und 8 wiedergegeben sind, zeigen ein ähnliches Bild wie die eben besprochenen Kennzahlen. Von der schnell ranzig werdenden Gruppe, bestehend aus den Substraten mit Extraktionsrückstand von Rosmarinextrakt I (b), der Kontrolle (E), Fraktion III (H) und Fraktion II (G), setzten sich die Chargen mit Extrakten, BHA und Fraktion I (a, A, B, C, D und F), sowohl bei Maximum II als auch bei Maximum I deutlich ab. Ihre Extinktionswerte lagen beim I. Maximum zwischen 0,24 und 0,37 und beim II. Maximum zwischen 0,025 und 0,06. Die Extinktionswerte der stark oxydierten Fettproben lagen beim I. Maximum zwischen 1,2 und 1,92 und beim II. Maximum zwischen 0,07 und 0,12. Alle Proben hatten beim I. Maximum am 33. Tag ihren höchsten Wert erreicht und fielen bis zum 46. Tag mehr oder weniger stark ab. Eine Ausnahme machten die Proben mit Rosmarinextrakt I (a) und Salbeiextrakt (A), deren Werte stetig geringfügig anstiegen. Beim II. Maximum erreichten einige Proben am 18. die anderen am 33. Tag ihre Höchstwerte und fielen in der Folgezeit wiederum mehr oder weniger ab. Auch hier bildeten die Chargen mit Rosmarin- und Salbeiextrakt (a und A) eine Ausnahme, ihre Extinktionsmaxima blieben nämlich ab dem 18. Tag unverändert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Extrakt-

tionsrückstand von Rosmarinextrakt I und Fraktion III - gewonnen aus Rosmarinextrakt I - eine prooxydative Wirkung haben. Fraktion II aus Rosmarinextrakt I ist, was eine Verzögerung der Fettautoxydation anbelangt, indifferent. Die zwei verschiedenen Rosmarinextrakte waren trotz unterschiedlicher Konsistenz und vermutlich unterschiedlichem Extraktionsverfahren etwa gleich gut antioxydativ wirksam. Ihnen folgten Salbei- und Muskatnußextrakt sowie der Rückstand des in Wasser gelösten Rosmarinextrakts I (= Fraktion I) mit sehr ähnlicher Wirkung. Die gute Wirkung von Muskatnußextrakt in diesem Versuch, im Vergleich zu Versuch I, ist durch ein unterschiedliches Extraktionsverfahren oder durch eine unterschiedliche Fettzusammensetzung zu erklären.

Die sehr guten Ergebnisse bei Fetten, denen Rosmarin-, Salbei- und Muskatnußextrakt zugesetzt wurde, veranlaßten uns, die in diesen drei Extrakten enthaltenen Inhaltsstoffe näher auf ihre antioxydative Wirkung zu untersuchen.

Tabelle 7

Peroxidzahlen von Versuch IV in Abhängigkeit von der Lagerungszeit
(Substrat: Schweineschmalz B)

Versuchsreihe	Lagerdauer in Tagen					26	32	46
	0	5	15	22	26			
a	-	0,43	1,3	2,1	2,0	3,2	5,3	
b	-	45,6	225,4	282,4	337,4	350,0	401,0	
A	-	0,8	2,3	2,2	3,9	4,7	6,1	
B	-	0,6	1,2	3,0	4,2	5,7	14,8	
C	-	3,2	4,5	5,5	6,1	6,7	8,5	
D	-	1,3	3,2	5,0	6,0	7,2	11,8	
E	6,2	2,1	139,4	241,0	276,0	302,0	360,0	
F	-	0,6	1,4	2,7	3,7	3,8	6,4	
G	-	1,8	47,8	167,4	226,4	271,2	347,4	
H	-	2,0	168,2	285,2	335,0	336,0	374,0	

1
8
1

Tabelle 8

Säurezahlen von Versuch IV in Abhängigkeit von der Lagerungszeit
(Substrat: Schweineschmalz B)

Versuchsreihe	Lagerdauer in Tagen			
	0	8	32	47
a	-	0,8	0,9	0,9
b	-	1,0	4,5	8,5
A	-	0,9	0,9	0,9
B	-	0,8	0,9	0,9
C	-	0,9	0,9	0,9
D	-	0,9	0,9	0,9
E	0,7	0,8	3,0	6,1
F	-	0,9	0,9	0,9
G	-	0,9	2,1	3,9
H	-	0,8	3,7	8,5

Abbildung 7

I. Maximum (221 - 234 nm, ungesättigte Aldehyde) der UV-Destillationsmethode von Versuch IV in Abhängigkeit von der Lagerungszeit.
(Substrat: Schweineschmalz B)

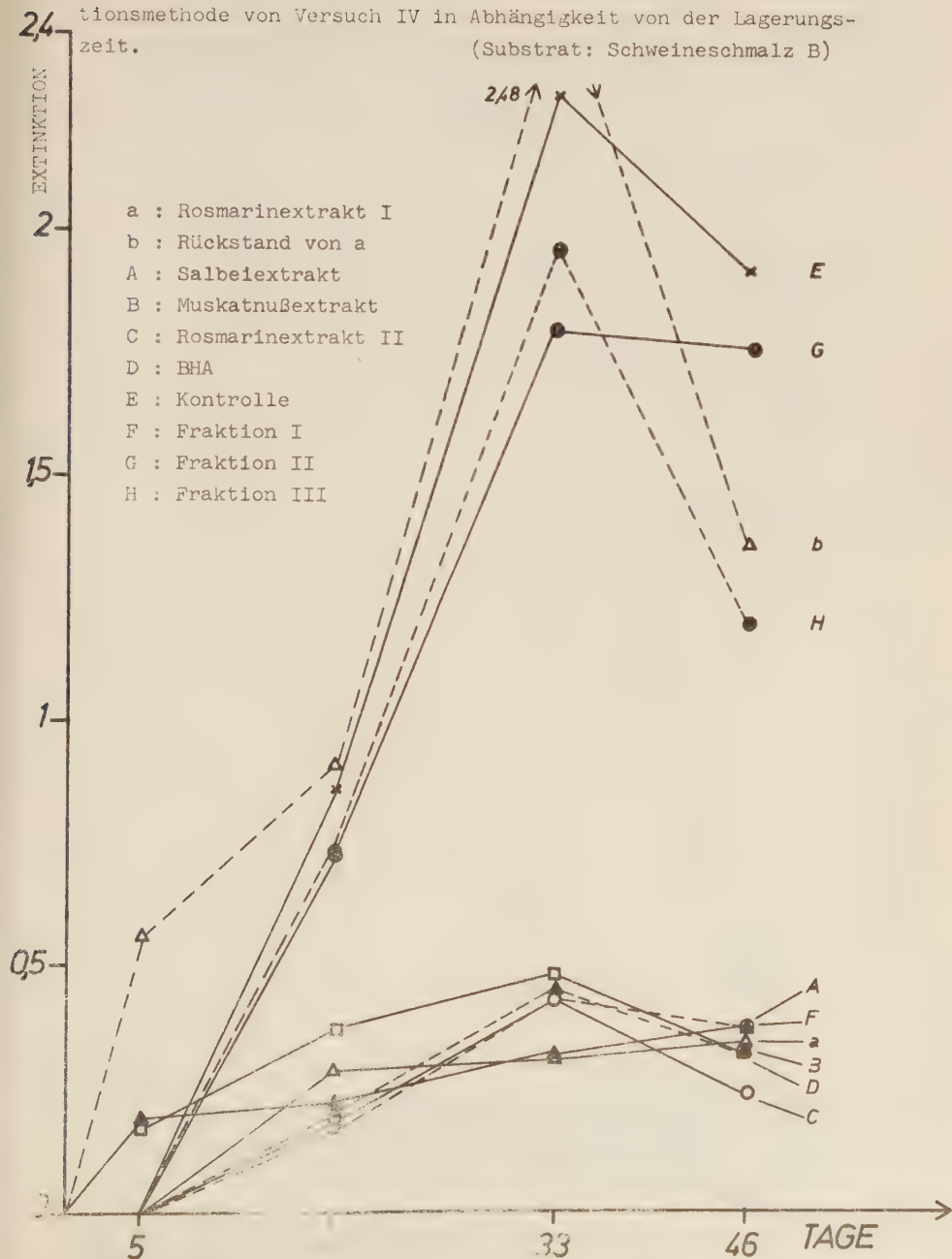
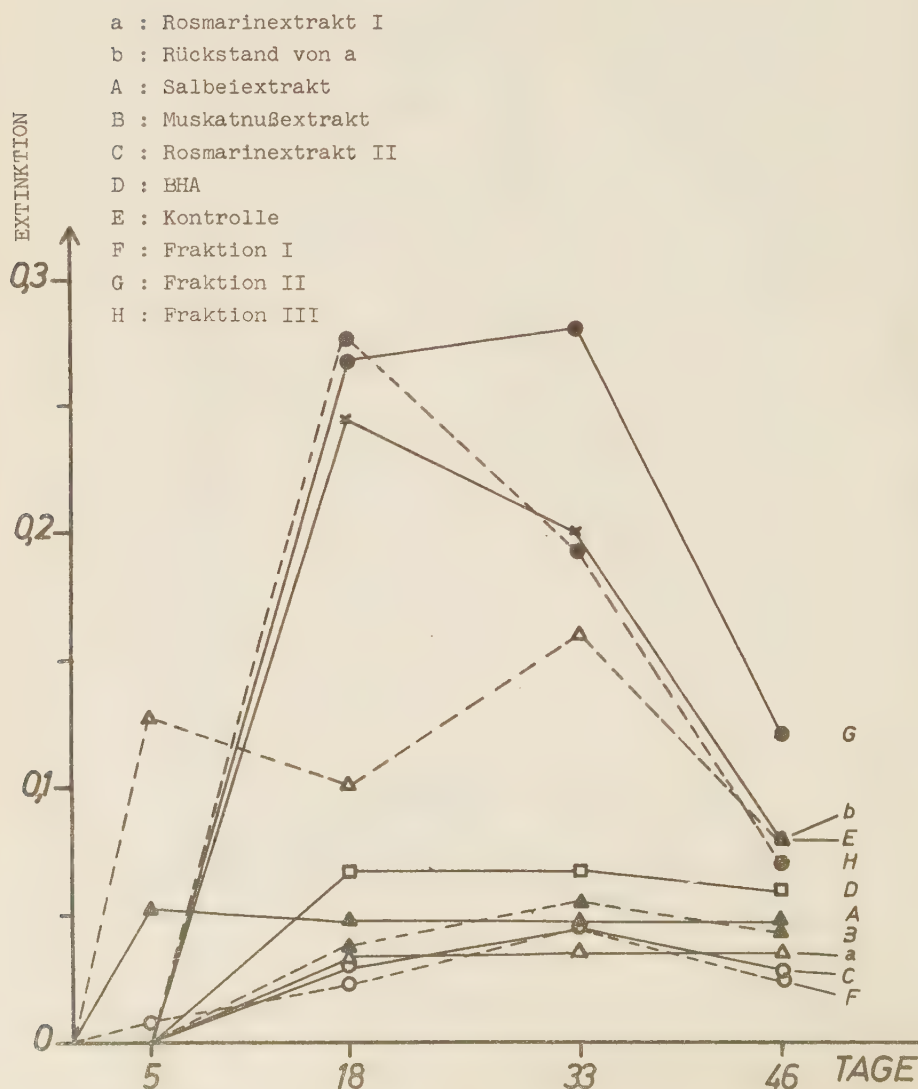


Abbildung 8

II. Maximum (276 - 284 nm, gesättigte Aldehyde) der UV-Destillationsmethode von Versuch IV in Abhängigkeit von der Lagerungszeit.
(Substrat: Schweineschmalz B)



V. Versuch mit aufgetrenntem Muskatnußextrakt
(Fraktionen und Segmente)⁺

1. Material und Arbeitsmethode

Die Versuche wurden mit frischem Schweineschmalz durchgeführt, seine Herstellung erfolgte wie in Versuch I beschrieben. Die POZ betrug 0,1, die SZ 1,2, die Extinktion der Dienbande 1,04; die Extinktionswerte der UV-Destillationsmethode waren 0. Dieses Schmalz wurde als Schweineschmalz C bezeichnet. Die Fraktionen und Segmente von Muskatnußextrakt, sowie BHA wurden 0,03 %ig dem Fett zugesetzt. Eine Fettprobe ohne Zusatz wurde als Kontrolle mitgeprüft.

Folgende Fraktionen - die Fraktionen wurden in drei Gruppen geprüft - und Segmente eines Muskatnußextraktes (Nr. 1. 539.009) standen für die Untersuchungen zur Verfügung:

- 1 : Fraktion 1 bis 8
- 2 : Fraktion 9 bis 14
- 3 : Fraktion 15 bis 23
- 4 : Segment 1
- 5 : Segment 2
- 6 : Segment 3
- 7 : Segment 4
- 8 : BHA
- 9 : Kontrolle

Die Lagerung der Proben erfolgte wie in Versuch I.

⁺) Die Fraktionen und Segmente in Versuch V bis VII en standen durch Auftrennung des Extrakts in polare und unpolare Substanzgruppen mittels Vielfachverteilung; dabei wurden in den Segmenten die näher polaren Verbindungen angereichert.

Als zusätzliche Methode zur Feststellung des Autoxydationsgrades wurde die UV-Differenz-Absorptions-Spektrophotometrie nach HADORN und ZÜRCHER(40) angewandt.

Sie ist ein Maß für den Gehalt an Hydroperoxiden, die in konjugierten Doppelbindungen (Dienen) vorliegen. Die Extinktion wird auf 1 g Fett und 1 cm Küvetten-Schichtdicke bezogen angegeben ($E \text{ 1 \%}/1 \text{ cm}$).

Die Messung wird wie folgt durchgeführt:

Das Fett wird in Isooctan (spektrographisch rein) gelöst. Bei fortschreitender Fettveränderung, d. h. Zunahme der Dienbande wird die Konzentration der Lösung von 0,5 auf 0,25 bzw. 0,125 % erniedrigt. Die Extinktionswerte werden auf 1 % Fett in Isooctan umgerechnet. Als Vergleichslösung dient eine Lösung von 1,0 g Stearinsäuremethylester gelöst in 100 ml Isooctan. Die zu untersuchenden Fettlösungen werden im Wellenbereich von 200 bis 300 nm gegen die 1 %ige Stearinsäuremethylester-Lösung gemessen. Im kurzwelligen UV-Bereich erscheint eine gut ausgebildete Dienbande mit einem Maximum zwischen 235 und 242 Nanometer.

Für die POZ-Bestimmungen und die UV-Differenzanalyse wurden zweimal wöchentlich Fettproben entnommen; für die SZ-Bestimmungen und die UV-Destillationsmethode eine Probe pro Woche. Die Untersuchungsdauer betrug 34 Tage.

Bei Segment 1 war die Menge zu gering, um regelmäßig die POZ-Bestimmung auszuführen. Die Beurteilung

von Segment 3 kann sich allein auf die Extinktionswerte der Dienbanden stützen, da die Probe in zu geringer Menge zur Verfügung stand.

2. Ergebnisse

Peroxidzahlen:

Tabelle 9 gibt die POZZ von Versuch V wieder. Am 34. Tag lagen die POZZ aller Proben mit Fraktionen und mit Segment 1 (4) über der POZ der Kontrolle, die 320 erreichte. Die POZZ der Proben mit Fraktion 1 bis 8 (1) und Fraktion 9 bis 14 (2) stiegen mit Werten von 672 und 640 am höchsten an. Ein langsamer Anstieg aller Zusätze, einschließlich der Kontrolle, war bis zum 11. Tag zu verzeichnen; allerdings lag die Kontrolle mit 10,1 zu diesem Zeitpunkt am höchsten. Bei Probe 5 (Segment 2) wurde erst am 21. Tag ein deutlicher Anstieg der POZ ermittelt. Bei Probe 8 (BHA) und 7 (Segment 4) dauerte die Induktionsperiode bis zum 21. Tag; erst ab diesem Zeitpunkt stiegen die POZZ an und lagen am 34. Tag am niedrigsten mit Werten von 80 und 212.

Säurezahlen:

Am 34. Tag lagen die Höchstwerte der SZZ (Tabelle 10) von Probe 5 (Segment 2) bei 5,4 und von Probe 1 (Fraktion 1 bis 8) bei 3,8, die Kontrolle lag bei 3,6. Den geringsten Zuwachs an freien Fettsäuren hatten die Proben 8 (BHA) mit 1,6 und Probe 7 (Segment 4) mit 2,1.

UV-Differenzanalyse:

Die Extinktionswerte der Dienbanden sind in Abb. 9

dargestellt. Die Extinktionswerte der Dienbanden lagen bei der Probe mit BHA (8) während der ganzen Versuchsdauer um 0,5, bei der Versuchsreihe mit Segment 4 (7) am 21. Tag noch bei 0,76, stiegen jedoch hier bis zum 34. Tag auf 5,36 an. Während das Extinktionsmaximum der Kontrolle bei jeder Messung zunahm, lagen die Proben mit Segment 3 (6) und Segment 1 (4) mit 7,76 und 6,24 am 18. Tag am höchsten, fielen am 25. Tag ab und stiegen bis zum 34. Tag wieder an. Am 34. Tag erreichten nur die Versuchsreihen mit Fraktion 1 bis 8 (1) und Fraktion 15 bis 23 (3) höhere Werte als die Kontrolle. Die Charge mit Segment 2 (5), die bis zum 18. Tag einen sehr geringen Anstieg aufwies, erreichte am 25. Tag eine Extinktion von 5,12 und sank bis zum letzten Versuchstag auf 2,84 ab.

UV-Destillationsmethode:

Die Extinktionsmaxima der UV-Destillationsmethode sind in den Abb. 10 und 11 dargestellt. Bis zum 25. Tag war das I. Maximum von Versuchsreihe 7 mit einer Extinktion von 0,25 am wenigsten gestiegen und lag somit unter dem Wert der Probe mit BHA (8). Am 34. Tag überstieg es das Maximum von Probe 8 (BHA) um etwa die Hälfte. Probe 5 (Segment 2) zeigte bis zum 21. Tag einen geringen Anstieg des I. Maximums, überstieg jedoch am 34. Tag noch gering den Kontrollwert, der bei 1,64 lag. Alle übrigen Proben mit Zusätzen überstiegen zum Teil von Anfang an das I. Maximum der Kontrolle, spätestens jedoch ab dem 12. Tag.

Der Gehalt an gesättigten Aldehyden war bei der Versuchsreihe mit BHA (8) und Segment 2 (5) während der

ganzen Zeit am geringsten. Die Probe mit Segment 4 (7) hatte bis zum 25. Tag eine geringe Höhe, übertraf aber bis zum 34. Tag die Kontrolle um etwa $1/3$. Während des 12. und 34. Versuchstages lagen die Maxima der gesättigten Aldehyde von der Fettprobe mit Fraktion 15 bis 23 (3) am deutlichsten über denen der Kontrolle.

Keine der Fraktionen und Segmente des Muskatnuß-extraktes übertraf die ranzigkeitshemmende Wirkung von BHA. Segment 4 hatte bis zum 25. Tag eine sehr gute antioxydative Wirkung, die sich aber bis zum 34. Tag erheblich verringerte. Segment 2 zeigte bis zum 21. Tag einen sehr guten inhibitorischen Effekt.

Tabelle 2

Peroxidzahlen von Versuch V in Abhängigkeit von der Lagerungszeit
(Substrat: Schweineschmalz C)

Versuchsreihe	Lagerdauer in Tagen									
	0	1	4	7	11	14	18	21	25	34
1	-	0,5	1,5	2,0	6,4	60,0	116,4	357,8	448,0	672,0
2	-	0,5	1,6	1,8	3,1	42,0	94,8	260,0	404,0	640,0
3	-	0,6	1,6	2,1	6,9	48,6	103,6	203,4	340,0	504,0
4	-	-	1,4	-	3,6	-	338,0	-	-	-
5	-	-	1,2	-	2,0	3,0	7,2	82,5	152,0	464,0
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	0,5	0,8	1,4	1,4	2,0	2,5	4,5	152,0	212,0
8	-	0,3	0,8	0,9	0,9	1,0	1,1	1,4	64,0	80,0
9	0,14	0,4	1,8	2,2	10,1	81,0	213,4	412,0	364,0	320,0

Tabelle 10

Säurezahlen von Versuch V in Abhängigkeit von der Lagerungszeit
(Substrat: Schweineschmalz C)

Versuchsreihe	Lagerdauer in Tagen					
	0	4	11	18	25	34
1	-	1,3	1,2	1,6	2,0	3,8
2	-	1,2	1,3	1,5	2,1	2,9
3	-	1,2	1,2	1,5	2,0	3,1
4	-	1,2	1,2	1,7	-	-
5	-	1,2	1,3	1,3	-	5,4
7	-	1,2	1,2	1,3	1,5	2,1
8	-	1,2	1,2	1,3	1,4	1,6
9	1,2	1,3	1,3	1,3	2,1	3,6

Abbildung 9

Extinktionswerte der Dienbanden (235 - 242 nm) von Versuch V
in Abhängigkeit von der Lagerungszeit.

(Substrat: Schweineschmalz C)

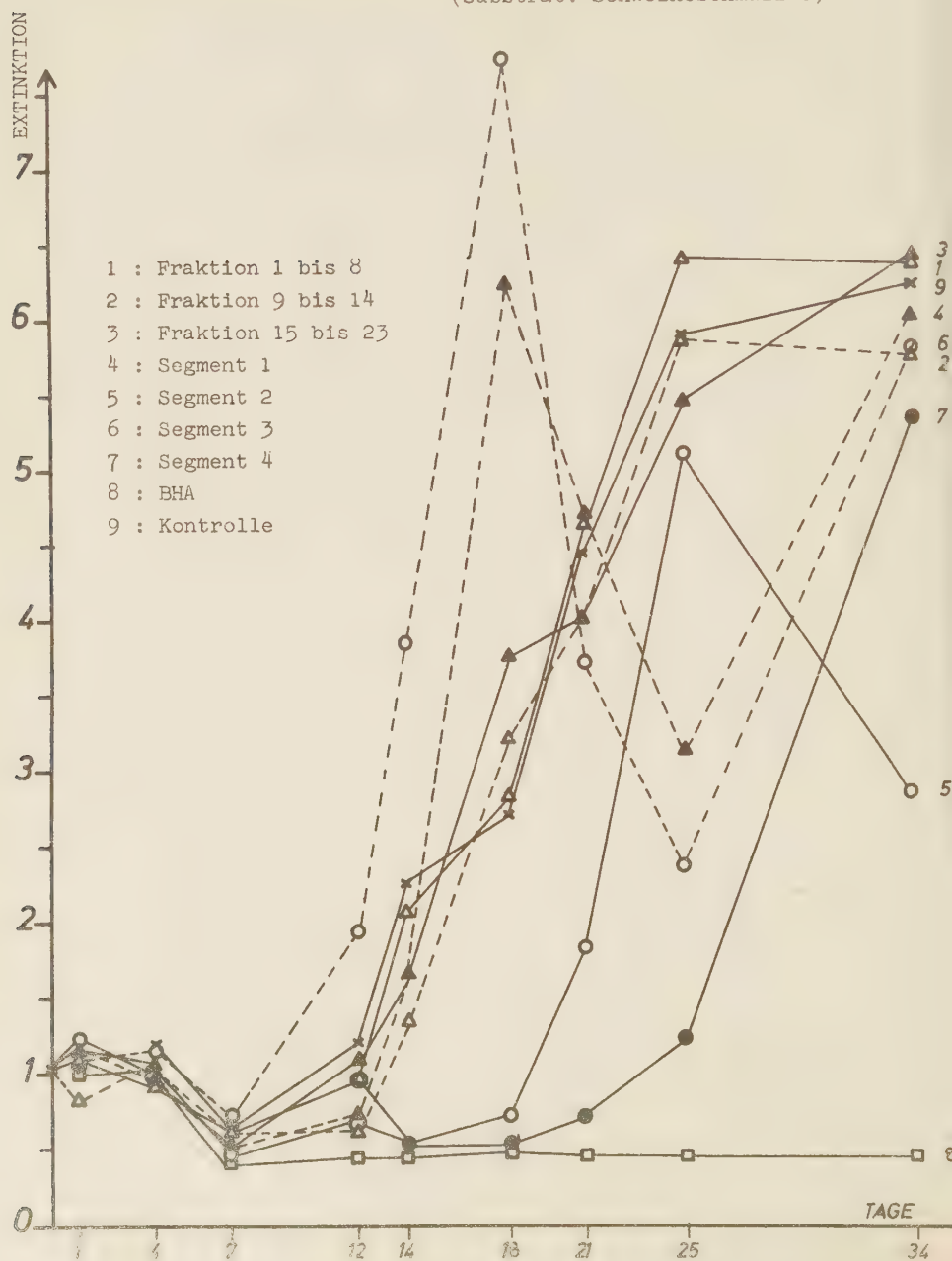


Abbildung 10

I. Maximum (221 - 234 nm, ungesättigte Aldehyde) der UV-Destillationsmethode von Versuch V in Abhängigkeit von der Lagerungszeit.
(Substrat: Schweineschmalz C)

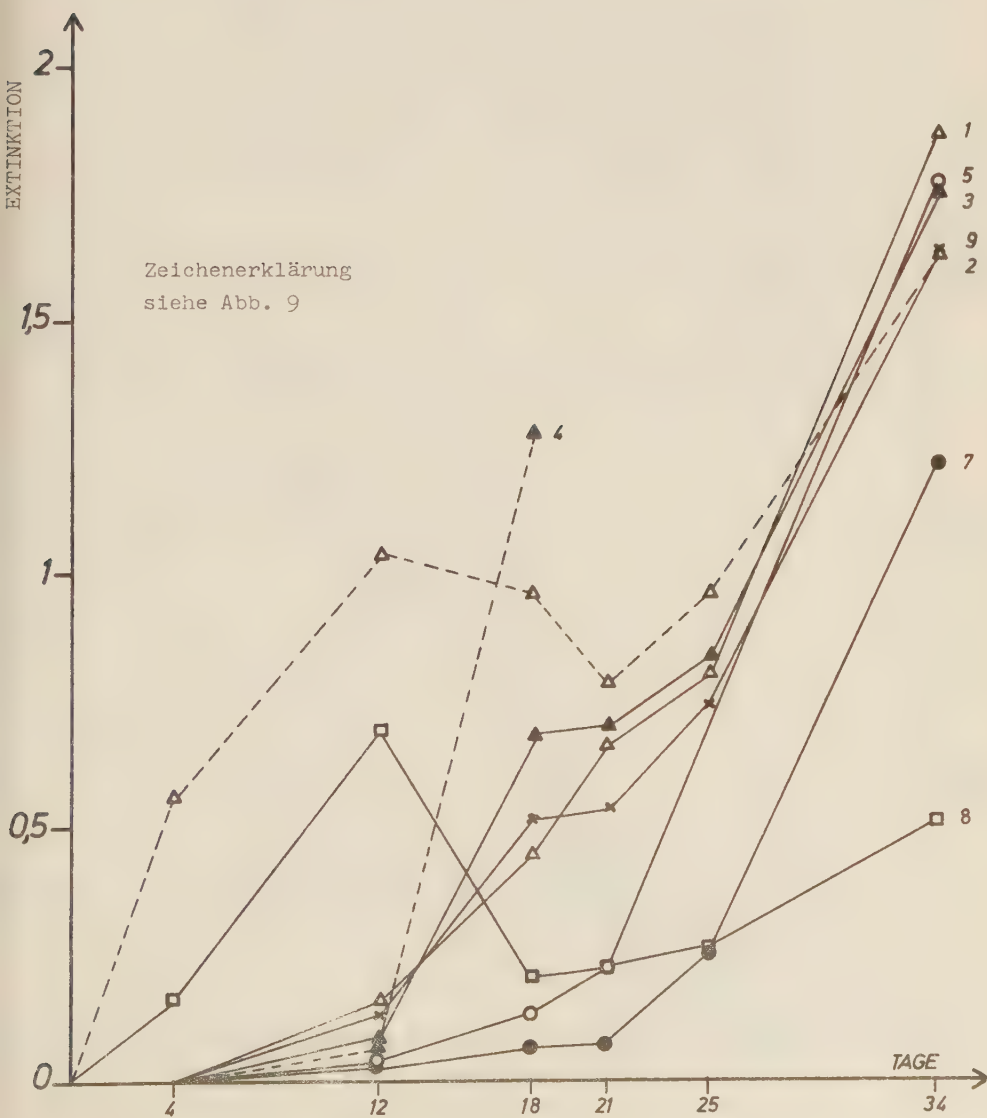
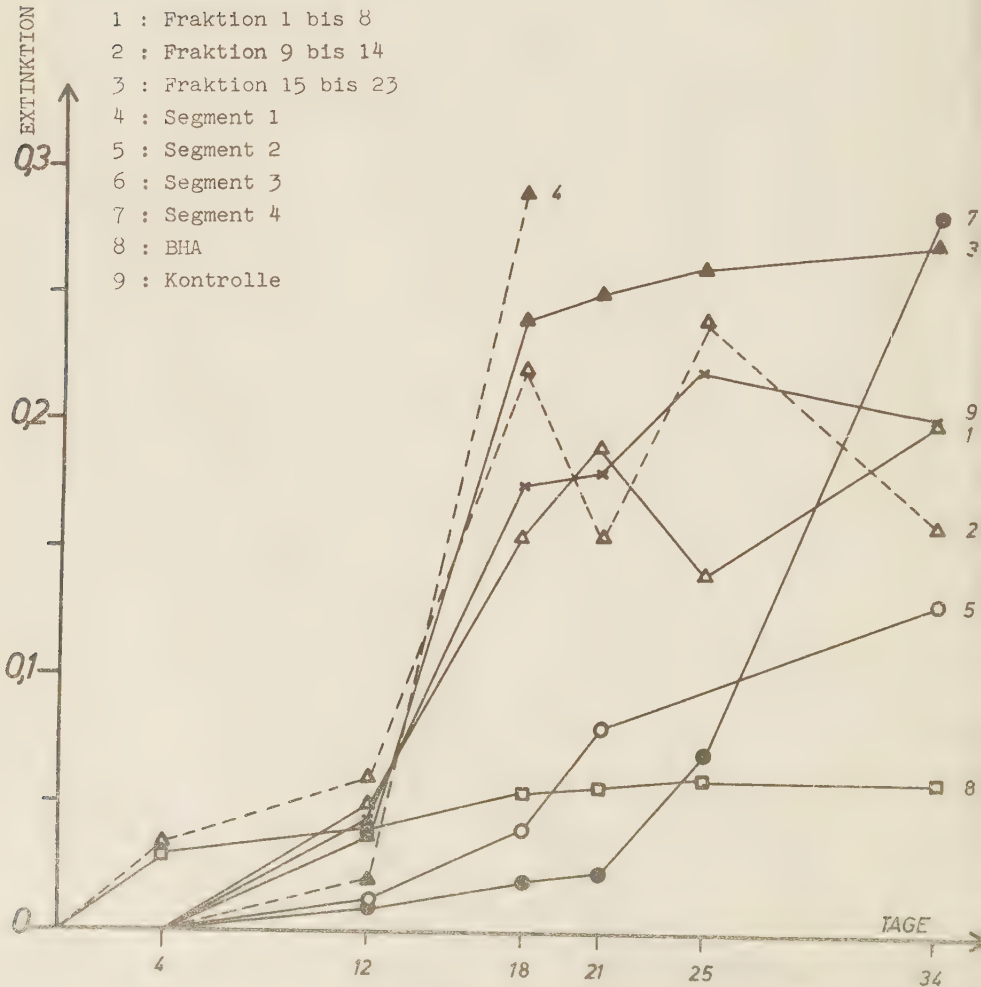


Abbildung 11

II. Maximum (276 - 284 nm, gesättigte Aldehyde) der UV-Destillationsmethode von Versuch V in Abhängigkeit von der Lagerungszeit.
(Substrat: Schweineschmalz C)



VI. Versuch mit aufgetrenntem Salbelextrakt (Fraktionen und Segmente)

1. Material und Arbeitsmethode

Das verwendete Schweineschmalz wurde wie in Versuch I hergestellt. Es hatte eine POZ von 0,1, eine SZ von 0,5 und eine Extinktion der Dienbande von 0,66; die Extinktionswerte der UV-Destillationsmethode waren 0. Dieses Schmalz wurde als Schweineschmalz D bezeichnet.

Die Fraktionen und Segmente von Salbelextrakt sowie BHA wurden wie im V. Versuch dem Substrat zugesetzt.

Folgende Fraktionen und Segmente eines Salbelextraktes (Nr. 1. 539.013) wurden getestet:

- I : Fraktion 1 und 2
- II : Fraktion 3 bis 6
- III : Fraktion 7 bis 11
- IV : Fraktion 12 bis 17
- V : Fraktion 18 bis 21
- VI : Segment 1
- VII : Segment 2
- VIII : Segment 3
- IX : Segment 4
- X : BHA
- XI : Kontrolle

Die Lagerung der Chargen erfolgte wie in Versuch I. Die POZZ und die Extinktionswerte der Dienbanden wurden zweimal wöchentlich ermittelt; die SZZ und die

Aldehyde einmal pro Woche. Die Messungen wurden am 54. Tag beendet. Die Veränderung der gesättigten und ungesättigten Aldehyde wurde nur bis zum 26. Tag verfolgt.

2. Ergebnisse

Peroxidzahlen:

Die POZZ sind in Tab. 11 dargestellt. Bis zum 13. Tag waren die POZZ aller Versuchsreihen mit Zusätzen noch kaum gestiegen und lagen unter denen der Kontrolle (XI), die 8,2 erreichte. Am 17. Tag stiegen die Werte von Probe I (Fraktion 1 und 2) und die der Kontrolle (XI) stark an, am 24. Tag folgte die Probe mit Fraktion 12 bis 17 (IV). Alle übrigen Versuchsreihen hatten eine Induktionsperiode von mindestens 20 Tagen. Ab dem 20. Tag stiegen Probe II (Fraktion 3 bis 6) und Probe V (Fraktion 18 bis 21), gefolgt von Probe III (Fraktion 7 bis 11) an. Sehr niedrige Peroxidwerte behielten die Chargen mit den Segmenten 3 und 4 sowie BHA (VIII, IX und X) bis zum letzten Versuchstag. Am 27. Tag waren die POZZ der Proben mit Segment 1 und 2 (VI und VII) noch wenig gestiegen; am 54. Tag überstieg die Charge mit Segment 2 (VII) - wenn auch geringfügig - sogar als einzige Probe den Kontrollwert, der bei 565 war. Die niedrigsten Werte wurden am letzten Tag von den Proben mit Segment 3 (VIII) mit 4,9, mit Segment 4 (IX) mit 5,4 und mit BHA (X) mit 12,3 ermittelt. In ziemlichem Abstand folgten die Chargen mit Fraktionen 7 bis 11 (III), mit Segment 1 (VI), mit Fraktion 1 und 2 (I), mit Fraktion 12 bis 17 (IV) und Fraktion 3 bis 6 (II), die mit POZZ zwischen 392 und 534 noch unter dem Kontroll-

wert lagen.

UV-Differenzanalyse:

Die Extinktionswerte der Dienbanden (Abb. 12) stimmten mit den Ergebnissen der POZZ bis zum 24. Tag vollkommen überein. Ab diesem Tag fielen die Extinktionswerte der stark angestiegenen Proben mehr oder weniger stark ab, während die POZZ stetig anstiegen. Zum 54. Tag hin waren die Zusätze mit der geringsten Oxydationsbereitschaft Probe VIII (Segment 3) mit 0,54 und Probe IX (Segment 4) mit 0,56. Die Extinktion der Dienbande der Fettprobe mit BHA (X) betrug im Vergleich dazu 1,0. Die Proben VI und III (Segment 1 und Fraktion 7 bis 11) lagen in etwa zwischen der Extinktion des niedrigsten Wertes und der der Kontrolle. Alle anderen Proben mit Fraktionen und Segmenten überstiegen die Kontrolle, wobei die Probe mit Fraktion 18 bis 21 (V) den höchsten Wert mit 5,92 erreichte.

Säurezahlen:

Die in Tabelle 12 enthaltenen SZZ schwankten am Ende des Versuchs zwischen 0,8 (Charge mit BHA) und 13,8 (Charge mit Fraktion 18 bis 21). Mit SZZ von 0,9 lagen die Proben mit Segment 3 und 4 (VIII und IX) sehr nahe bei Probe X (BHA). Die Versuchsreihen der Fraktion 7 bis 11 (III) und von Segment 1 (VI) hatten Werte von 5,6 und 6,1. Am 54. Tag überschritten die Probe IV (Fraktion 12 bis 17) die Probe VII (Segment 2) und die Probe V (Fraktion 18 bis 21) geringfügig den Gehalt an freien Fettsäuren der Kontrolle, der 11,9 erreichte.

UV-Destillationsmethode:

Abb. 13 und 14 enthalten die Werte der gesättigten und ungesättigten Aldehyde. Bei den Proben VIII und IX (Segment 3 und 4) konnten am 26. Tag mit dieser Methode noch keine ungesättigten Aldehyde nachgewiesen werden. Das Kontrollfett (XI) hatte mit einer Extinktion von 1,69 den höchsten Gehalt an Aldehyden. Sie stieg mit der Extinktion der Chargen mit Fraktion 1 und 2 (I) und mit Fraktion 12 bis 17 (IV) ab dem 12. Tag an. Die Fettproben mit den übrigen Zusätzen zeigten erst ab dem 19. Tag einen geringen Extinktionsanstieg und hatten am 26. Tag Werte zwischen 0,15 und 0,63. Versuchsreihe X (BHA) zeigte zwar wie schon einige Male in vorangegangenen Versuchen schon am 5. Tag einen Anstieg des I. Maximums von 0,16, veränderte sich aber danach bis zum Schluß der Untersuchungen nur noch geringfügig. Das II. Maximum zeigte einen ähnlichen Anstieg von BHA (X) schon zu Beginn der Messung, der sich in der Folgezeit kaum veränderte. Alle anderen Proben zeigten ein Anwachsen des II. Maximums erst ab dem 12. Tag. Zum 26. Tag hin war die Charge mit Fraktion 1 und 2 (I) mit einer Extinktion von 0,25 am höchsten; dann folgte die Kontrolle (XI) mit 0,2. Die Chargen mit Segment 3 und 4 (VIII und IX) und Fraktion 3 bis 6 (II) hatten gemeinsam den niedrigsten Wert (0,018).

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse zeigen Segment 3 und 4 des Salbelextrakts eine hervorragende antioxidative Wirkung, die sogar die Aktivität von BHA gering übertrifft. Gut antioxidativ wirkten auch Fraktion 7 bis 11 und Segment 1. Eine Verlängerung der Haltbarkeit wird, ausgenommen Fraktion 1 und 2,

von allen Zusätzen bewirkt. Allerdings war festzustellen, daß ab einem gewissen Zeitpunkt in größeren Mengen Fettabbauprodukte auftraten als bei der Kontrolle.

Tabelle 11

Peroxidzahlen von Versuch VI in Abhängigkeit von der Lagerungszeit
(Substrat: Schweineschmalz D)

Versuchs- reihe	Lagerdauer in Tagen									
	0	3	6	10	13	17	20	24	27	54
I	-	1,4	1,7	3,6	5,4	96,8	173,2	262,0	316,4	484,4
II	-	0,7	1,7	2,2	2,6	5,2	6,2	46,0	183,2	534,8
III	-	0,6	0,9	1,5	1,9	3,5	4,5	25,1	104,0	392,0
IV	-	0,6	0,8	1,6	2,4	5,2	-	246,0	338,0	528,8
V	-	1,8	1,8	2,8	3,5	5,6	8,8	36,5	195,6	574,0
VI	-	0,7	0,9	1,4	2,0	3,2	3,9	6,1	11,2	464,4
VII	-	0,4	0,5	1,0	1,5	2,7	3,4	-	21,8	606,8
VIII	-	0,4	0,5	0,7	0,9	1,2	1,4	1,9	2,8	4,9
IX	-	0,6	0,7	0,9	1,2	1,8	1,9	2,1	3,4	5,4
X	-	0,3	0,7	1,4	2,4	3,1	3,3	4,5	6,2	12,3
XI	0,1	0,7	1,5	3,4	8,2	78,0	190,0	291,2	368,8	565,2

Tabelle 12

Säurezahlen von Versuch VI in Abhängigkeit von der Lagerungszeit
(Substrat: Schweineschmalz D)

Versuchsreihe	C	Lagerdauer in Tagen			
		13	20	27	54
I	-	0,6	1,3	2,3	10,4
II	-	0,7	0,7	1,2	12,0
III	-	0,7	0,3	1,0	5,6
IV	-	0,7	-	2,2	12,3
V	-	0,6	0,9	1,1	13,8
VI	-	0,6	0,7	0,8	6,1
VII	-	0,7	0,7	0,9	13,0
VIII	-	0,5	0,7	0,7	0,9
IX	-	0,6	0,7	0,7	0,9
X	-	0,5	0,7	0,8	0,8
XI	0,5	0,7	1,1	2,6	11,9

Abbildung 13

I. Maximum (221 - 234 nm, ungesättigte Aldehyde) der UV-Destillationsmethode von Versuch VI in Abhängigkeit von der Lagerungszeit. (Substrat: Schweineschmalz D)

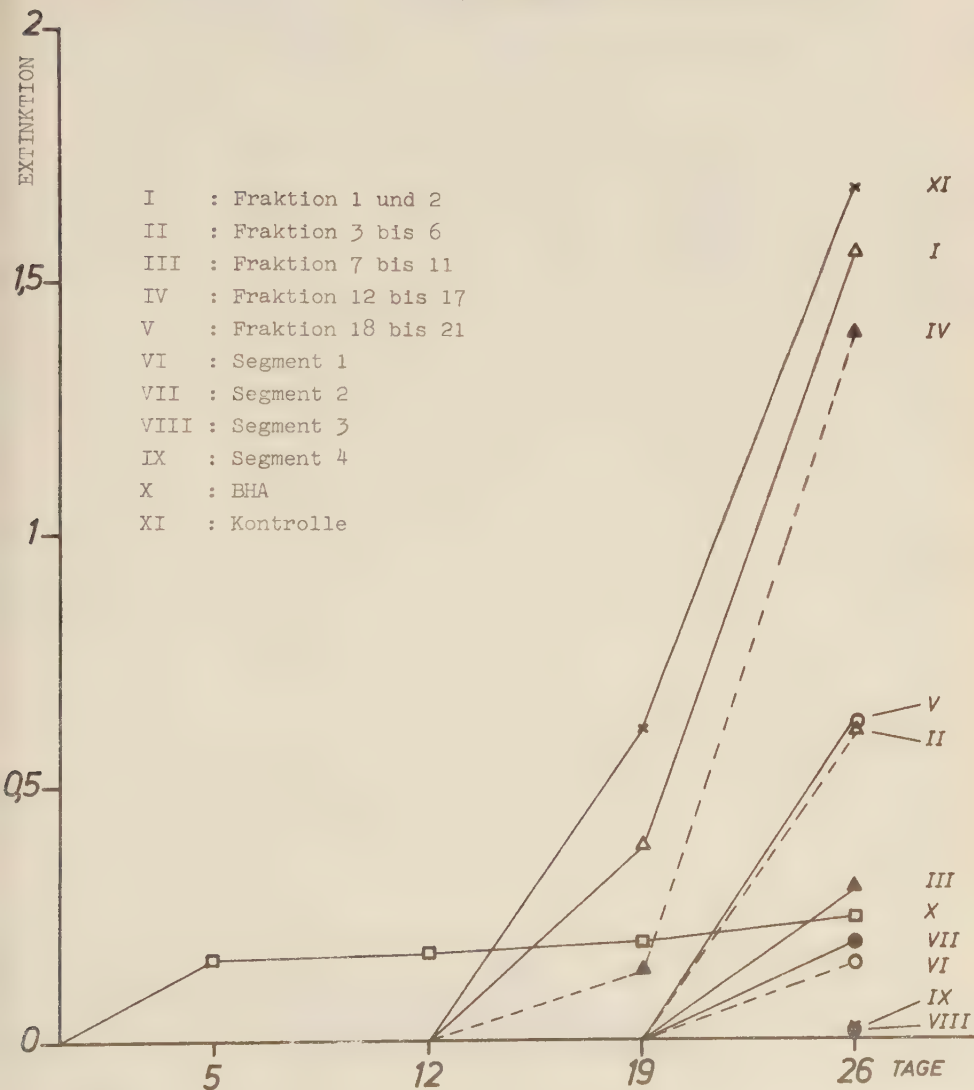
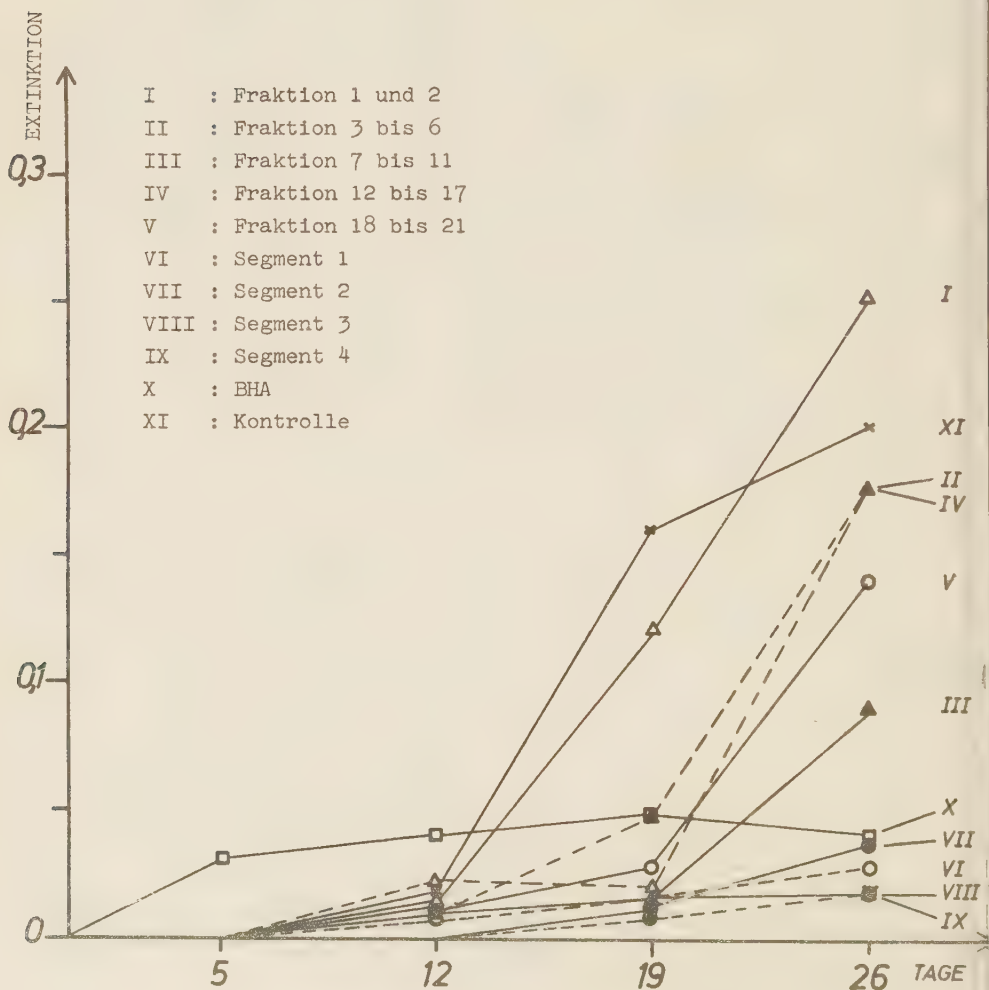


Abbildung 14

II. Maximum (276 - 284 nm, gesättigte Aldehyde) der UV-Destillationsmethode von Versuch VI in Abhängigkeit von der Lagerungszeit.
(Substrat: Schweineschmalz D)



VII. Versuch mit aufgetrenntem Rosmarinextrakt (Fraktionen und Segmente)

1. Material und Arbeitsmethode

Als Substrat wurde Schweineschmalz D verwendet
(Kennzahlen siehe Versuch VI).

Folgende Fraktionen und Segmente eines Rosmarinextraktes (Nr. 1. 539.011) sowie BHA wurden dem Fett in einer Konzentration von 0,03 % zugesetzt und untersucht:

- A : Fraktion 3 bis 7
- B : Fraktion 8 bis 11
- C : Fraktion 12 bis 16
- D : Fraktion 17 bis 21
- E : Fraktion 22 bis 27
- F : Fraktion 28 bis 34
- G : Segment 1
- H : Segment 2
- I : Segment 3
- K : Segment 4
- L : BHA
- M : Kontrolle

Die Lagerung der Chargen erfolgte wie in den vorangegangenen Versuchen. Die Häufigkeit der Probeentnahme und die Art der Untersuchungsmethoden stimmten mit denen von Versuch VI überein.

2. Ergebnisse

Peroxidzahlen:

Die Proben mit den Segmenten 2, 3 und 4 (H, I und K)

zeigten während der ganzen Versuchsdauer den geringsten Anstieg der POZZ (Tab. 13). Bis zum 55. Tag lagen die POZZ dieser Proben zwischen 5,0 und 8,4, während bei der Probe mit BHA (L) 10,2 ermittelt wurde. Alle anderen Proben stiegen bis zum 55. Tag stark an und lagen bis auf Probe D (Fraktion 17 bis 21) über dem Kontrollwert. Die POZ der Kontrolle lag bei 412,8. Die kürzeste Induktionsperiode wurde bei der Probe mit Fraktion 3 bis 7 (A) und beim Fettleerwert (M) ermittelt. Beide stiegen ab dem 11. Tag erheblich an, wobei der Gehalt an Hydroperoxiden von Charge mit Fraktion 3 bis 7 (A) den der Kontrolle noch übertraf. Bis zum 25. Tag folgten die Fettproben mit Segment 1 (G) und Fraktion 28 bis 34 (F) mit einem steilen Anstieg der POZZ und lagen bis zum 31. Tag höher als die Kontrolle (M). Die Proben B und C (Fraktion 8 bis 11 und Fraktion 12 bis 16) zeigten deutlich erhöhte Werte am 31. Tag und übertrafen bis zum 55. Tag hin die Kontrolle. Bei den Chargen mit Fraktion 22 bis 27 (E) und Fraktion 17 bis 21 (D) dauerte die Induktionszeit bis zum 31. Tag. Erst bis zum letzten Versuchstag stiegen die POZZ beider Versuchsreihen steil an.

UV-Differenzanalyse:

Die Extinktionswerte der Dienbanden (Abb. 15) verhielten sich z. T. ähnlich wie die POZZ. Bis zum 25. Tag hatten alle Proben mit Fraktionen und Segmenten außer den Proben mit Fraktion 3 bis 7 (A), Fraktion 28 bis 34 (F) und Segment 1 (G) sehr geringe Extinktionswerte. Am 59. Tag lag im Gegensatz zu den POZZ die Probe mit Fraktion 17 bis 21 (D) etwas höher als der Kontrollwert (M), der bis dahin

wieder abgefallen war.

Säurezahlen:

Die Werte der SZZ (Tabelle 14) waren am 55. Tag bei den Proben mit Segment 3 und 4 (I und K) mit je 0,8 am niedrigsten, mit Segment 1 (G) mit 13,9 am höchsten. Am schnellsten stieg die SZ von Versuchsreihe A (Fraktion 3 bis 7) an und lag am 21. Tag schon bei 2,5. Am letzten Versuchstag betrug die SZ der Kontrolle 10,0 und wurde außer von Probe G (Segment 1) noch von den Proben A und F (Fraktion 3 bis 7 und Fraktion 28 bis 34) übertroffen. Bei den Proben mit BHA (L) und Segment 2 (H) wurde jeweils eine SZ von 0,9 ermittelt. Die SZZ der Versuchsreihen D, E und C lagen ebenfalls niedriger als die SZ der Kontrolle.

UV-Destillationsmethode:

Die Extinktionen der UV-Destillationsmethode sind in den Abb. 16 und 17 wiedergegeben. Die Kontrolle (M) zeigte am 19. Tag sowohl für ungesättigte als auch für gesättigte Aldehyde deutliche Extinktionswerte. Probe A (Fraktion 3 bis 7) zeigte als erste der Versuchsreihen mit Zusätzen einen deutlichen Anstieg der ungesättigten Aldehyde am 19. Tag und übertraf den Extinktionswert der Kontrolle; bei den gesättigten Aldehyden war der Anstieg etwas später und zwar deutlich zwischen dem 19. Tag und dem 26. Tag. Die Extinktionswerte aller anderen Proben stiegen erst am 26. Tag mehr oder weniger an. Beim I. Maximum (ungesättigte Aldehyde) lag nur die Charge A (Fraktion 3 bis 7) am Ende der Untersuchungen mit einer Extinktion von 1,86 höher als die Kontrolle.

Beim II. Maximum wurde die Kontrolle am Ende der Untersuchungen von Charge F (Fraktion 28 bis 34) übertroffen. Bei den Proben mit den Segmenten 2, 3 und 4 (H, I und K) konnten am letzten Untersuchungstag noch keine Extinktionswerte beim I. Maximum nachgewiesen werden, beim II. Maximum lagen die Extinktionen dieser Proben zwischen 0,017 und 0,019.

Die Segmente 2, 3 und 4 des Rosmarinextrakts erweisen sich als ausgezeichnete Antioxydantien, die BHA in ihrer Wirkung noch übertreffen. Fraktion 17 bis 21 und Fraktion 22 bis 27 haben auch einen guten inhibitorischen Effekt. Ausgesprochen prooxydativ wirkt Fraktion 3 bis 7. Alle anderen Extraktbestandteile haben eine kürzere oder längere konservierende Wirkung auf Schweineschmalz.

Tabelle 13

Peroxidzahlen von Versuch VII in Abhängigkeit von der Lagerungszeit
(Substrat: Schweineschmalz D)

Versuchs- reihe	Lagerdauer in Tagen											
	0	4	7	11	14	18	21	25	31	55		
A	-	1,3	1,8	3,8	55,2	206,0	298,5	358,8	416,8	658,0		
B	-	0,5	0,7	1,5	2,2	2,8	3,8	6,0	265,7	569,2		
C	-	1,3	1,3	2,2	2,8	3,6	5,1	7,3	91,9	562,0		
D	-	0,8	1,0	1,5	2,1	2,7	3,5	4,5	8,3	338,8		
E	-	2,2	2,3	3,3	4,2	5,8	5,9	7,6	17,4	528,0		
F	-	0,7	1,8	2,0	3,3	4,3	6,9	110,9	407,4	603,6		
G	-	-	7,6	7,9	10,2	-	-	81,4	455,2	658,0		
H	-	0,7	0,7	1,1	1,3	1,7	1,7	2,0	5,0	5,0		
J	-	1,0	1,2	1,7	2,0	2,4	2,6	2,8	5,9	8,4		
K	-	0,2	0,5	0,6	0,8	1,3	1,4	1,8	3,8	5,2		
L	-	0,4	0,6	1,1	1,7	2,6	3,0	4,3	7,0	10,2		
M	0	0,9	1,6	3,0	33,1	113,6	174,0	232,8	290,0	412,8		

Tabelle 14

Säurezahlen von Versuch VII in Abhängigkeit von der Lagerungszeit
(Substrat: Schweineschmalz D)

Versuchs- reihe	0	Lagerdauer in Tagen			
		14	21	31	55
A	-	0,7	2,5	5,8	12,1
B	-	0,6	0,7	1,7	10,2
C	-	0,6	1,3	1,3	9,3
D	-	0,6	0,7	0,8	2,4
E	-	0,7	0,8	2,9	8,0
F	-	0,6	0,7	2,9	12,3
G	-	-	-	2,6	13,9
H	-	0,6	0,8	0,8	0,9
J	-	0,6	0,6	0,7	0,8
K	-	0,7	0,7	0,8	0,8
L	-	0,6	0,7	0,8	0,9
M	0,5	0,7	1,0	2,4	10,0

Abbildung 15

Extinktionswerte der Dienbanden (235 - 242 nm) von Versuch VII
in Abhängigkeit von der Lagerungszeit.

(Substrat: Schweineschmalz D)

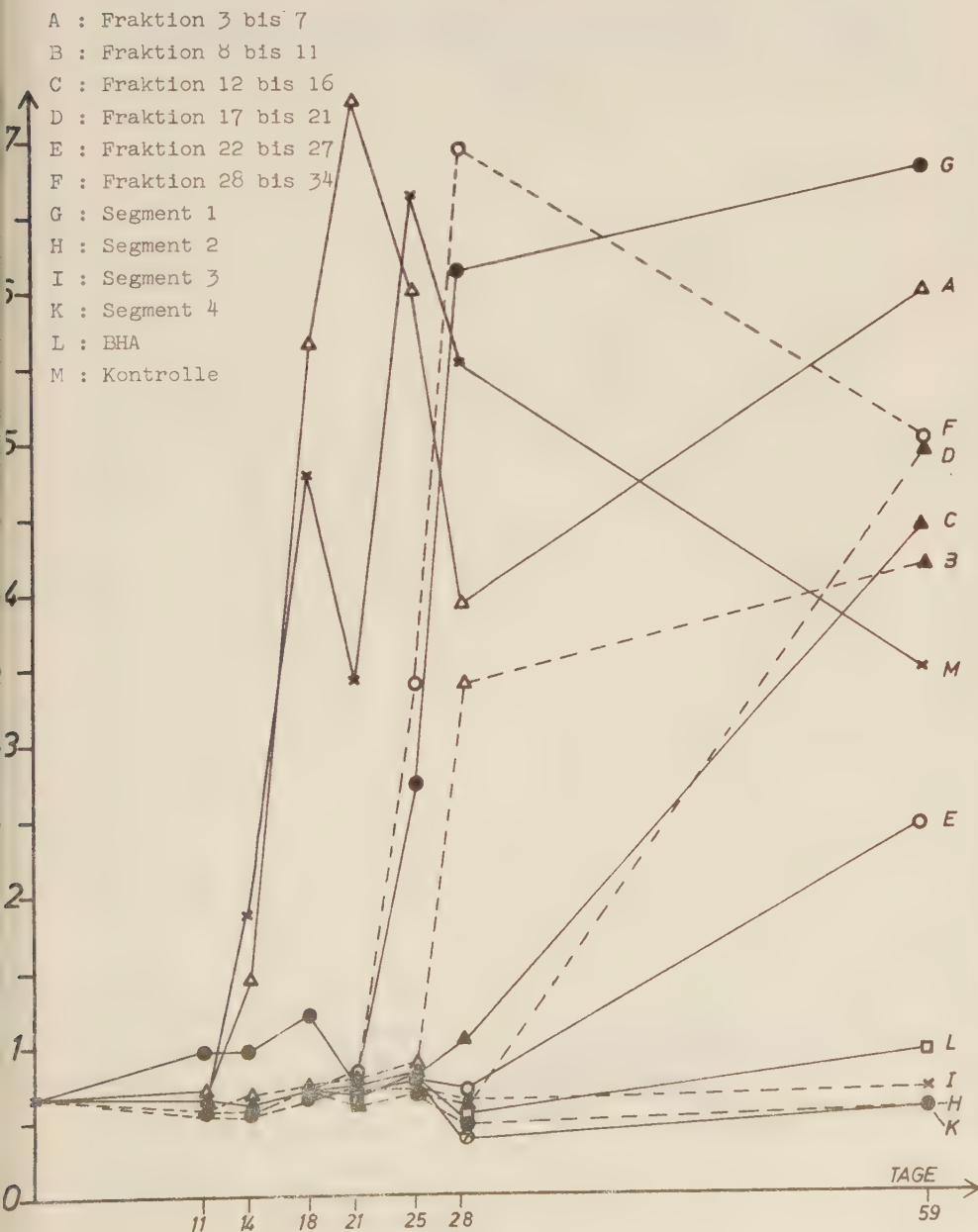


Abbildung 16

I. Maximum (221 - 234 nm, ungesättigte Aldehyde) der UV-Destillationsmethode von Versuch VII in Abhängigkeit von der Lagerungszeit.
(Substrat: Schweineschmalz D)

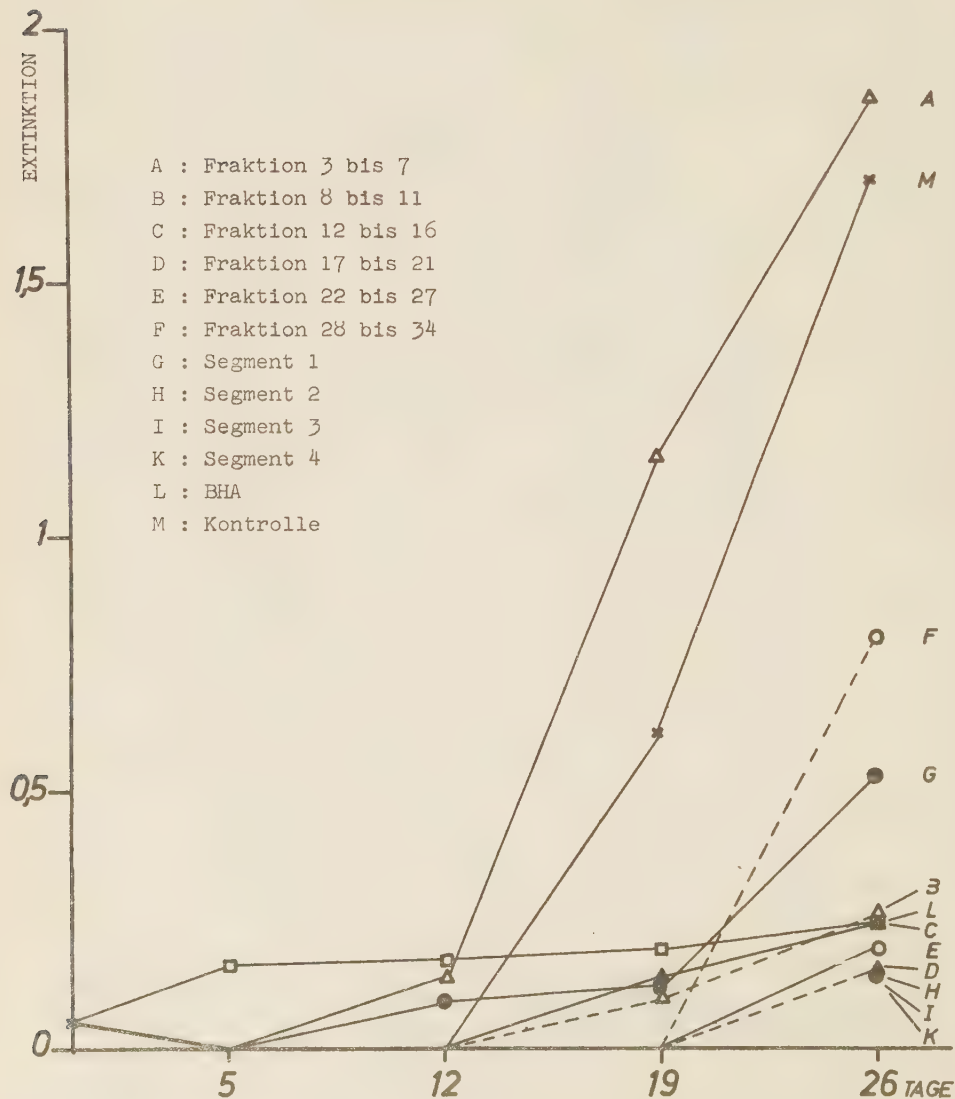
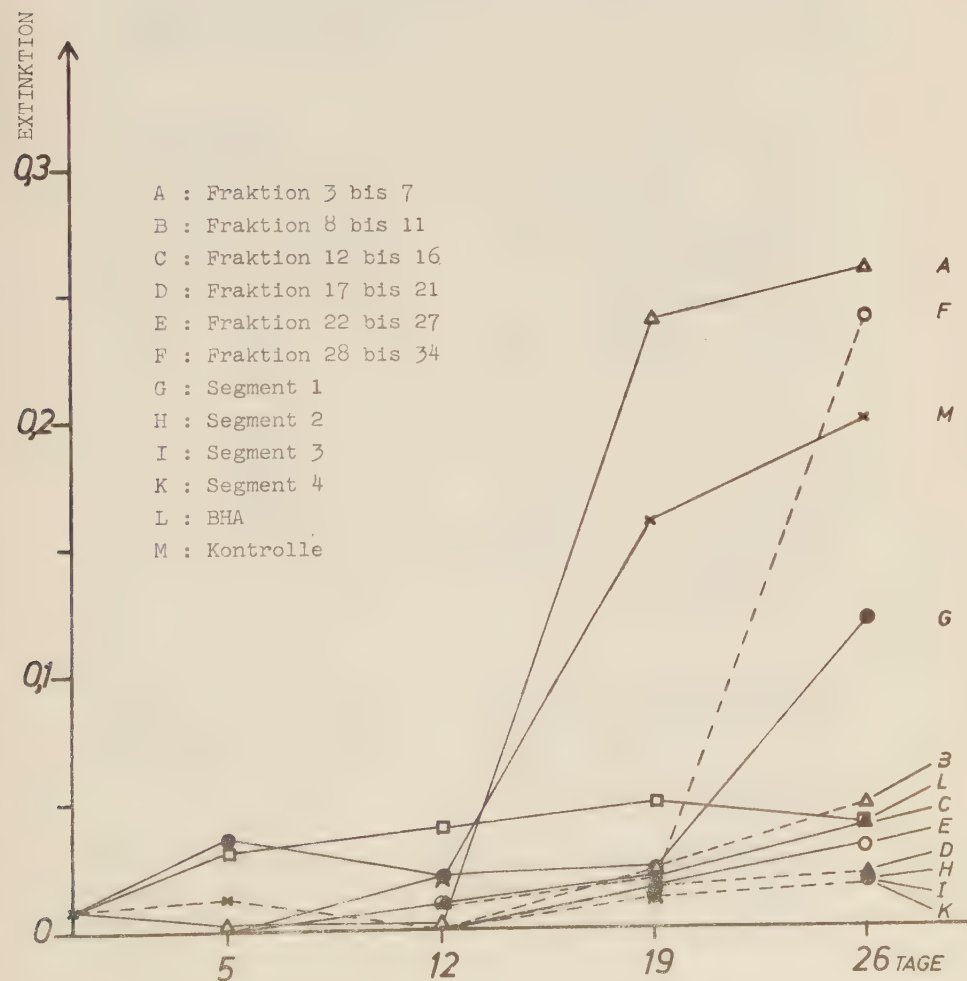


Abbildung 17

II. Maximum (276 - 284 nm, gesättigte Aldehyde) der UV-Destillationsmethode von Versuch VII in Abhängigkeit von der Lagerungszeit.
(Substrat: Schweineschmalz D)



D. Diskussion

An bestimmten Gewürzextraktbestandteilen und Gesamtextrakten sollte geprüft werden, welchen Einfluß (antioxydativen, inaktiven oder prooxydativen) sie auf das oxydative Geschehen in Schweineschmalz haben. Zum Vergleich wurde bei allen Versuchsreihen ein synthetisches Antioxydans Butylhydroxyanisol (BHA) mitgetestet.

Der hervorragende antioxydative Effekt von Rosmarinextrakt (12) wurde durch die eigenen Untersuchungen bestätigt; er übertraf sogar die antioxydative Wirkung von BHA geringfügig. Er soll vor allem auf die im Rosmarinharz enthaltene Carnosolsäure zurückzuführen sein (21). Carnosolsäure wird im Petrolätherextrakt angereichert und geht nach längerem Stehen in das ebenfalls antioxydativ wirksame Carnosol über (8).

Der untersuchte Petrolätherextrakt aus handelsüblichem Rosmarinextrakt übertraf die ranzigkeitshemmende Wirkung von Rosmaringesamtextrakt. Im Petrolätherextrakt von Rosmarinblättern ist ein Dimethoxyflavon enthalten, das schwach synergistische Wirkung aufweist und somit die Wirkung der Carnosolsäure unterstützt (21).

Durch den Entzug des ätherischen Öls verschlechterte sich die Wirkung des Rosmarinextraktes ganz erheblich. Es ist deshalb anzunehmen, daß das ätherische Öl von Rosmarinextrakt eine entscheidende synergistische Wirkung ausübt, da das ätherische Öl von Rosmarin allein inaktiv ist.

Der Extraktionsrückstand eines handelsüblichen Rosmarinextraktes wirkte stark prooxydativ. Der dazugehörige Extrakt zeigte dagegen sehr gute fettstabilisierende Wirkung.

Es bliebe zu untersuchen, ob dieser Effekt auch bei anderen Gewürzen zu beobachten ist.

Die zwei verschiedenen Rosmarinextrakte in Versuch IV waren trotz unterschiedlicher Konsistenz und vermutlich unterschiedlicher Extraktionsverfahren in etwa gleich gut antioxydativ wirksam.

Der nicht wasserlösliche Anteil des methanolischen Rosmarinextraktes (Versuch IV, Fraktion I), stand in seiner ranzigkeitshemmenden Wirkung dem entsprechenden Rosmarin-
gesamtextrakt nicht nach. Die Äthylacetatausschüttlung der wasserlöslichen Anteile des methanolischen Rosmarin-
extrakts (Fraktion II), in welcher nach GEISSMAN(34) die Flavonoide angereichert sind, verhielt sich Schweine-
schmalz gegenüber indifferent. Die in Rosmarin enthalte-
nen Flavonderivate dürften also in erster Linie syner-
gistisch wirken, eine primär antioxydative Wirkung ist bei ihnen nicht festzustellen. Die wässrige Lösung des
Rosmarinextrakts, die bei der Äthylacetatausschüttelung
übrigblieb (Fraktion III), war prooxydativ. Man kann ver-
muten, daß im nicht wasserlöslichen Anteil des methanoli-
schen Rosmarinextrakts (Fraktion I) Carnosolsäure enthal-
ten ist, der DÖMLING(21) allein die antioxydative Wirkung
von Rosmarinblättern zuschreibt.

Die Auftrennung eines Rosmarinextraktes in Fraktionen und
Segmente unterschiedlicher Polarität brachte folgende
Ergebnisse:

Von den insgesamt zehn aus Rosmarinextrakt gewonnenen Be-
standteilen war nur Fraktion 3 - 7 prooxydativ. Alle an-
deren Zusätze zeigten sehr gute bis schwach ausgeprägte

antioxydative Fähigkeiten. Von den vier Segmenten erwiesen sich die Segmente 2, 3 und 4 als ausgezeichnete Inhibitoren; sie übertrafen sogar die Wirkung von BHA.

Zur Trennung des Extrakts in Fraktionen und Segmente wurden Lösungsmittel steigender Polarität verwendet, wobei in den Segmenten bevorzugt Substanzgruppen mit stärkerer Polarität angereichert wurden, die auch im nichtwasserlöslichen Anteil des methanolischen Rosmarinextraktes (siehe oben) enthalten sein dürften. Auch in den Segmenten wird mit großer Wahrscheinlichkeit Carnosolsäure angereichert.

Die bereits von anderen Autoren (12, 77) beschriebene gute fettstabilisierende Wirkung von Salbeiextrakt konnte ebenfalls bestätigt werden. Ebenso wie Rosmarinextrakt übertraf Salbeiextrakt geringfügig die Wirkung von BHA. Nach Untersuchungen von BRIESKORN und FUCHS(8) kommt Carnosolsäure auch in Salbeiblättern vor. Nach DÖMLING(21) ist die antioxydative Wirkung von Salbei - wie bei Rosmarin - auf die darin vorkommende Carnosolsäure zurückzuführen.

Die gute fettstabilisierende Wirkung von Salbeiextrakt wurde durch den Entzug des ätherischen Öls nicht beeinflusst, obwohl das ätherische Öl von Salbeiextrakt allein einen inaktiven bis prooxydativen Effekt auf die Haltbarkeit von Schweineschmalz ausübte.

Die aus Salbeiextrakt isolierten Fraktionen und Segmente verhielten sich hinsichtlich ihrer inhibitorischen Aktivität wie die aus Rosmarinextrakt. Von den vier Segmenten wirkten aber nur die Segmente 3 und 4 ähnlich stark wie die Segmente 2, 3 und 4 aus Rosmarinextrakt; etwas schwächer antioxydativ wirksam waren die Fraktionen 7 - 11 und Segment 1. Andererseits war bei Salbeiextrakt keine der Fraktionen und Segmente prooxydativ.

Der Muskatnußextrakt in Versuch I zeigte inaktive bis gering antioxydative Eigenschaften. Der bei Versuch IV verwendete Muskatnußextrakt erwies sich dagegen als sehr guter Fettstabilisator. Es wird angenommen, daß die beiden Muskatnußextrakte, die von derselben Firma waren, aus unterschiedlichen Muskatnußprovinienzen stammten; außerdem können die Unterschiede durch die Zusammensetzung der verwendeten Substrate (Schmalz A und D) bedingt sein (20). In den Versuchen von METZL(82) erwies sich Muskatnußextrakt ebenfalls als gutes Antioxydans.

Das ätherische Öl von Muskatnußextrakt war gegenüber Schweineschmalz inaktiv. Dies ist insofern überraschend, als nach Literaturangaben (108, 35) Muskatnußöl 0,2 % Eugenol und Isoeugenol enthalten, die antioxydativ wirken sollen (25). Außerdem verbesserte sich durch den Entzug des ätherischen Öls die antioxydative Wirkung von Muskatnußextrakt ganz erheblich.

Die aus Muskatnußextrakt isolierten Bestandteile mit unterschiedlicher Polarität fielen gegenüber denen aus Rosmarin- und Salbeiextrakt gewonnenen erheblich ab. Segment 4 und Segment 2 können als gut antioxydativ wirksam bezeichnet werden, jedoch standen sie in der Wirkung den entsprechenden Segmenten aus Rosmarin- und Salbeiextrakt nach.

Von den übrigen geprüften Gewürzextrakten waren die aus Nelken, Majoran und Macis antioxydativ, wenngleich sie in der Wirkung schwächer waren als die untersuchten Rosmarin-, Salbei- und Muskatnußextrakte. Als prooxydativ erwies sich Cardamomenextrakt. Schwach antioxydativ war schwarzer Pfefferextrakt und indifferent der Extrakt aus

weißem Pfeffer. CHIPAULT und Mitarbeiter(14) machten bei Verwendung der jeweiligen Naturgewürze (Substrat: zerkleinertes Schweinefleisch) die gleichen Beobachtungen. METZL(77) stellte fest, daß bei Zugabe verschiedener Extrakte zu Schweinespeck die fettstabilisierende Wirkung von Muskatnußextrakt über Salbelextrakt, weißem Pfefferextrakt, Rosmarinextrakt bis zum Extrakt aus schwarzem Pfeffer abnahm. Majoranextrakt wirkte sogar prooxydativ. Die Verschiedenheit der Ergebnisse kann mit Abweichungen in der Provinienz der Ausgangsgewürze, der Gewürzextraktionsverfahren und Substrate einschließlich der Lagerungsbedingungen erklärt werden.

Das ätherische Öl aus Nelkenextrakt wirkte schwach antioxydativ, was wahrscheinlich durch seinen hohen Eugenolgehalt (70 - 90 %) bedingt ist (25). Die ätherischen Öle aus Majoran-, Macis-, weißem- und schwarzem Pfefferextrakt waren indifferent bis schwach prooxydativ (12, 80). Ähnlich wie Muskatnußöl, enthält auch Macisöl ca. 0,2 % Eugenol und Isoeugenol. Die Konzentration dieser Inhaltsstoffe dürfte jedoch für eine antioxydative Wirkung zu gering sein.

Durch Entzug des ätherischen Öls aus Nelkenextrakt - und damit des antioxydativ wirkenden Eugenols - konnte die antioxydative Wirkung wesentlich verbessert werden. Nelkenextrakt ohne ätherisches Öl hatten nahezu dieselbe antioxydative Wirkung wie Salbei- und Rosmaringesamtextrakt. Auch Macisextrakt zeigte ohne ätherisches Öl eine Steigerung der fettstabilisierenden Wirkung. Daraus kann gefolgert werden, daß in diesen ätherischen Ölen neben antioxydativen sehr stark prooxydative Komponenten oder Antioxydants-Antagonisten enthalten sind. Durch Entzug der ätherischen Öle wurde auch bei den anderen geprüften Extrakten die fett-

stabilisierende Wirkung nicht beeinflusst.

Bei der Anwendung der Differenz-UV-Absorptions-Analyse in den letzten drei Versuchen war eine deutliche Parallelität zwischen der Extinktion im Diengebiet und der POZ festzustellen. Die gleichen Beobachtungen wurden von WOLFF sowie LUNDBERG und CHIPAULT(126, 72) gemacht. YANISHLIEVA und Mitarbeiter(129) stellten bis zu einer bestimmten Konzentration der Peroxide eine Korrelation zwischen Peroxiden und Dienkonzentration fest; danach ging die Anhäufung der konjugierten Diene langsamer vor sich, da offensichtlich sekundäre Vorgänge ablaufen, die mit dem Abbau der konjugierten Systeme zusammenhängen. WOLLER und NAGY(128) konnten keinen Zusammenhang zwischen der Extinktion der UV-Differenzspektren und der POZ feststellen. In Versuchen von SEDLACEK(103) mit Schweineschmalz ließ sich zwischen Ranzigkeit und Diengehalt keine Verbindung herstellen. Demgegenüber nahm die Ranzigkeit mit steigenden Peroxid- und TBS-Zahlen zu.

Bei der Anwendung der UV-Destillationsmethode nach SEDLACEK (101) zum Nachweis von Fettabbauprodukten traten zwei Maxima auf. Das I. Maximum wurde den ungesättigten, das II. Maximum den gesättigten Aldehyden zugeschrieben (101, 128). Das Auftreten von Aldehyden, das durch die Destillationsmethode bestimmt wurde, stimmte mit anderen Aldehydnachweismethoden überein. Bei Schweineschmalz war das I. Maximum (ungesättigte Aldehyde) in allen Ranzigkeitsgraden höher als das II. Maximum (gesättigte Aldehyde) (128).

Die eigenen Untersuchungen zeigten, daß sich bei Verwendung gleicher Substrate, Lagerungsbedingungen und Fettverderbsnachweismethoden, die verwendeten prooxydativen, in-

aktiven und antioxydativen Zusätze innerhalb bestimmter Zeitabschnitte jeweils ähnlich verhielten.

Bei der zugrundeliegenden Versuchsanordnung ist die Aussagekraft der erzielten Ergebnisse auf die verwendeten Gewürzbestandteile und Schweineschmalzchargen beschränkt. Unter Berücksichtigung der in der Literatur referierten Erfahrungen anderer Untersucher und im Institut laufender Arbeiten lassen sich jedoch Tendenzen aufzeigen, die auch über den in der vorliegenden Arbeit gesteckten Rahmen hinausgehen dürften.

Für den Einsatz von Gewürzen bei der Herstellung von Lebensmitteln, dürfte es interessant sein, daß sich durch gesteuerte Raffination von Naturgewürzen Gewürzextrakte herstellen lassen, die besonders starke fettstabilisierende Eigenschaften aufweisen.

So kann bei Rosmarin, Salbei, Nelken und Muskatnuß durch Modifikation der Extraktion die antioxydative Wirkung verstärkt werden. Bestimmte Gewürze (z. B. Cardamomen) scheiden dagegen aufgrund ihrer prooxydativen Wirkung auch nach Raffination für die Herstellung von länger zu lagernden Fleischerzeugnissen aus.

E. Zusammenfassung

1. Verschiedene Gewürzextrakte und Gewürzextraktbestandteile wurden auf ihre antioxydative Aktivität in Schweineschmalz geprüft. Der Zusatz eines synthetischen Antioxydans Butylhydroxyanisol (BHA) wurde zum Vergleich herangezogen.
2. Die Fettveränderungen wurden nach Wärmelagerung in einem Zeitraum von mindestens vier bis höchstens acht Wochen durch folgende Ranzigkeitsnachweise kontrolliert: Peroxidzahl, Säurezahl, UV-Destillationsmethode nach SEDLACEK und in einigen Versuchen UV-Differenz-Absorptionsanalyse und sensorische Prüfung.
3. Rosmarin- und Salbelextrakt waren allen anderen untersuchten Gesamtgewürzextrakten und BHA in ihrer antioxydativen Wirkung überlegen. Ein Petrolätherauszug aus handelsüblichem Rosmarinextrakt war noch stärker wirksam. Cardamomenextrakt war als einziger der geprüften Gewürzextrakte leicht prooxydativ.
4. Die ätherischen Öle der untersuchten Gewürzextrakte wirkten bis auf Nelkenöl - das schwache inhibitorische Eigenschaften aufwies - indifferent bis prooxydativ. Muskatnuß- und Nelkenextrakt ohne ätherische Öle zeigten bessere Wirkung als der jeweilige Gesamtextrakt. Rosmarinextrakt ohne ätherisches Öl war dagegen dem Gesamtextrakt unterlegen.
5. Flavonoide im Rosmarinextrakt scheinen nicht primär antioxydativ zu wirken; sie dürften aber dessen Wirkung synergistisch fördern.

6. Stoffe mit sehr guter antioxydativer Wirkung waren bei der Auftrennung von Rosmarin- und Salbeieextrakt in den Segmenten 2, 3 und 4 bzw. 3 und 4 lokalisiert. Sie übertrafen die Wirkung von BHA. Nur die 1. Fraktion des Rosmarinextraktes war prooxydativ.
7. Die aus Muskatnußextrakt isolierten Bestandteile waren denen aus Rosmarin- und Salbeiextrakt unterlegen.

S u m m a r y

1. The antioxidant activity of various extracts of spices and constituents of spice-extracts was tested in lard, and was compared to the efficiency of butylhydroxyanisole (BHA) a synthetic antioxidant.
2. While the lard was heat-stored - 4 weeks up to 8 weeks as a maximum - its alterations were controlled by rancidity tests such as: peroxide number, acid number, and an UV-distillation-method (by SEDLACEK), apart from that some samples were tested with the UV-absorption spectrum by differential analysis, and organoleptic examinations.
3. The oxidation inhibiting activity of rosemary and sage-extracts was superior to any other extracts of spices tested, including BHA. A petroleum-ether-extract of commercial rosemary-extract was even more effective.

Cardamom-extract proved to be the only one to show some pro-oxidative activity.
4. All volatile oils of the spice-extracts tested, were indifferent or even showed pro-oxidative effects, except glove-oil which was found to have some inhibitory qualities. The extracts of nutmeg and glove without volatile oils proved to be more effective than the corresponding extracts including volatile oils. Only rosemary-extract gave a result contrary to that above mentioned.
5. Obviously flavonoids in rosemary-extract - having no antioxidative activity by themselves - seem to produce some kind of synergic effects.

6. By separating extracts of rosemary and sage into fractions and segments, the highest degree of antioxidant efficiency was localized in the segments 2, 3 and 4. Their oxidation inhibiting activity was superior to the activity of BHA. Only the first fraction of rosemary-extract was pro-oxidative.
7. The constituents isolated out of nutmeg-extract were inferior to those of rosemary and sage-extracts.

F. Literaturverzeichnis

1. Atkinson, J., S.R. Cecil, J.G. Woodroof and E. Shelor:
Extending keeping quality of frozen
pork sausage.
Food Ind. 12 (1947), 1198;
2. Baltes, J.:
Polarographische Untersuchungen auf
dem Fettgebiet. III. Polarographie
von Antioxydantien.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 56
(1954), 484;
3. Baltes, J.:
Über die Bildung freier Radikale aus
phenolischen Antioxydantien.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 56
(1954), 984;
4. Baltes, J.:
Polarographische Untersuchungen auf
dem Fettgebiet. IV. Über tert.
Butylhydroxyanisole und ihre elektro-
chemischen Eigenschaften.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 57.
(1955), 656;
5. Bishov, C.L., R.S. Henick and R.B. Koch:
Oxidation of fat in model systems
related to dehydrated foods.
Food Res. 25 (1960), 174;
6. Böhmer, A., and L. Großfeld:
Allgemeine Untersuchungsmethoden für
Speisefette.
Handbuch der Lebensmittelchemie.
Verlag von Julius Springer, Berlin,
Bd. 4, 1939;

7. Brieskorn, C.H., und H.J. Dömling:
Zum Vorkommen von 5-Hydroxy-7,4'-
dimethoxyflavon im Blatt von *Rosmarinus*
officinalis L.
Arch. Pharmaz. 300 (1967), 1042;
8. Brieskorn, C.H., und A. Fuchs:
Die Struktur des Pikrosalvins, eines
Diterpen-o-diphenol-lactons aus dem
Salbeiblatt.
Chem. Ber. 95 (1962), 3034;
9. Brieskorn, C.H., A. Fuchs, J.B-son Bredenberg, J.D. Mc-
Chesney and E. Wenkert:
The structure of Carnosol.
J. Org. Chem. 29 (1964), 2293;
10. Cavallito, C. J., J.H. Bailey, J.S. Buck and C.M. Suter:
The antibacterial principal of *allium*
sativum.
J. Am. Chem. Soc. 66 (1944), 1950;
11. Cavallito, C.J., J.H. Bailey, J. Brick:
The antibacterial principal of
allium sativum.
J. Am. Chem. Soc. 67 (1945), 1032;
12. Chipault, J.R., G.R. Mizuno, J.M. Hawkins and W.O. Lundberg:
The antioxydant properties of natural
spices.
Food Res. 17 (1952), 46;
13. Chipault, J.R., G.R. Mizuno and W.O. Lundberg:
Antioxydant properties of spices in
oil-in-water emulsions.
Food Res. 20 (1955), 443;

14. Chipault, J.R., G.R. Mizuno and W.O. Lundberg:
The antioxydant properties of spices
in foods.
Food Technol. 10 (1956), 209;
15. Chevallier, A.C., A.C. Burg und S. Manuel:
Die antagonistische Wirkung von Vitamin D₂ und Tokopherol auf den Verlauf der Oxydation der Fette in vitro.
C.R. Soc. Biol. (Paris) 142 (1948), 870;
16. Collier, W.A. und Y. Nitta:
Über die Wirkung ätherischer Öle auf verschiedene Bakterienarten.
Z. Hyg. 111 (1930), 301;
17. Coretti, K.:
Der Keimgehalt von Gewürzen.
Fleischwirtschaft 7 (1955), 305;
18. Dahme, E., und E. Weiss:
Grundriß der speziellen pathologischen Anatomie der Haustiere.
Enke-Verlag, Stuttgart 1968;
19. Dillard, L.G., A.C. Henick and E.B. Koch:
Differences in reactivity of legume lipoxidase.
J. Biol. Chem. 236 (1961), 37;
20. Diller, H.:
Stark abweichende Kennzahlen bei Schweinefett durch Fütterungseinfluß.
Mitt.Bl. Fachgr. GDCH. Fachgr. Lebensmittelchemie 10 (1956), 103;

21. Dömling, H.J.: Zur Kenntnis von *Rosmarinus officinalis*: Die antioxydative Wirksamkeit von Carnosolsäure und Carnosol. Weitere Inhaltsstoffe des Blattes.
Rer. Nat. Diss., Würzburg 1968;
22. Drechsel, H.: Zum Einfluß von Knoblauchbestandteilen auf die Rohwurstflora.
Vet. Med. Diss., München 1965;
23. Du Bois, C. W., and D.K. Tressler:
Seasonings, their effect on maintainance of quality in storage of frozen ground pork and beef.
Proc. Ind. Food Technol. 1943, S. 202;
24. Du Bois, C.W., and D.K. Tressler:
Seasonings, their effect on maintainance of quality of frozen pork sausage.
Food Ind. 19 (1947), 1198;
25. Emanuel, N.M., and Yu.N. Lyaskovskaya:
The inhibition of fat oxidation processes.
Pergamon-Press, Oxford-London-Edinburgh-New York-Toronto-Sydney-Paris-Braunschweig 1967;
26. Farmer, E.H.: Peroxidation in relation to olefinic structure.
Trans. Faraday Soc. 42 (1946), 228;
27. Farmer, E.H. und D. H. Sutton:
The course of antioxidation reactions in polyisoprenes and allied compounds. IV. The isolation and constitution of photo-chemically-formed methyloleate peroxide.
J. Chem. Soc. (London) 1943, 119;

28. Fieser, L.F., und M. Fieser:
Organische Chemie.
Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1968;
29. Frankel, E.N.:
Hydroperoxides. In: Lipids and their
oxidation.
Hrsg. von H.W. Schultz, E.A. Day und
R.O. Sinnhuber.
Westport, Conn.: The AVJ Publ. Co. Inc.
1962;
30. Franzke, Cl.
Über die UV-Absorptionsspektren von
natürlichen Pflanzenfetten.
Nahrung 2 (1958), 639;
31. Franzke, Cl., F. Kretschmann und J. Strobach:
Über den Einfluß von Mono- und Diglyceri-
den auf die durch Schwermetallionen
katalysierte Autoxydation von Ölsäure
und Ölsäuremethylester.
Nahrung 11 (1967), 523;
32. Gearhart, W.M., and B.N. Stuckey:
The effect of various antioxidants on
the keeping quality of yellow grease.
J. Am. Oil Chem. Soc. 32 (1955), 287;
33. Gearhart, W.M. and B.N. Stuckey:
J. Am. Oil Chem. Soc., 32 (1955), 386;
Zit. in (25);
34. Geissman, T.A. in Peach-Tracy:
Moderne Methoden der Pflanzenanalyse.
Springer-Verlag, Berlin 1955, Bd. III,
S. 450;

35. Gildemeister, E., und F. Hoffmann:
Die Ätherischen Öle.
Spezieller Teil B, Bd. IV 1956, Bd. VI
1961, Bd. VII 1961.
Akademie Verlag Berlin;
36. Glatzel, H.:
Die Gewürze. Ihre Wirkungen auf den
gesunden und kranken Menschen.
Bd. 3 der Reihe Manualia Nicolai, Gruppe
Ernährung.
Herford: Nicolai'sche Verlagsbuchhand-
lung 1968;
37. Glatzel, H.:
Physiologische Bedeutung der Würzstof-
fe.
Dt. Lebensmittel-Rdsch. 64 (1968), 1;
38. Grau, R., und O. Fleischmann:
Über den Einfluß der Verfütterung von
Vitamin E an Schweine auf die Halt-
barkeit des Fettes und fetthaltige Er-
zeugnisse.
Z. Lebensmittel-Unters. und -Forsch.
130 (1966), 277;
39. Grau, R., und A. Mirna:
Beitrag zur Untersuchung von Schweine-
schmalz.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 60
(1958), 357;
40. Hadorn, H., und K. Zürcher:
Eine vereinfachte Differenz-UV-Absorp-
tionsanalyse zur Beurteilung von Spei-
seölen.
Mitt. Lebensmittel-Unters. und-Hyg. 57
(1956), 27;

41. Hadorn, H., und K. Zürcher:
Über Unstimmigkeiten und Fehlerquellen
bei der Bestimmung der Peroxidzahl und
der Oxidationsbereitschaft.
Mitt. Lebensmittel-Unters. und -Hyg.
57 (1966), 127;
42. Halbert, E., and D. Weeden:
Lipase activity of black pepper.
Nature 212 (1966), 1603;
43. Herrmann, K.:
Über die antioxydative Wirkung der
Labiaterdrogen und der in ihnen ent-
haltenen Labiatensäure ("Labiatergerb-
stoff").
Z. Lebensmittel-Unters. und -Forsch.
116 (1961/62), 224;
44. Herrmann, K.:
Ätherische Öle. In: Die Bestandteile
der Lebensmittel. Handbuch der Lebens-
mittelchemie Bd. I. Gesamted.: J.
Schormüller.
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-
New York 1965;
45. Heimann, W., und H. v. Pezold:
Über die Wirkungsinversion bei Fett-
Antioxygenen. III. Mitt. Einfluß der
Temperatur auf die Induktionsperiode,
Schutzfaktor und Wirkungsinversion bei
der Autoxydation von Fetten.
Z. Lebensmittel-Unters. und -Forsch.
112 (1960), 463;
46. Heimann, K., A. Heimann, M. Gremminger und H. Holland:
Quercetin als Antioxydans.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 55 (1953),
394;

47. Heimann, W., M. Matz, B. Grünewald und H. Holland:
Über die synergistische Wirkung von
 α -Analin bei der Hemmung der Fettautoxydation durch phenolische Antioxydantien.
Z. Lebensmittel-Unters. und -Forsch. 102 (1955), 1;
48. Heimann, W., und H. von Pezold:
Über die prooxydierende Wirkung von Antioxydantien.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 59 (1957), 330;
49. Heimann, W., und H. von Pezold:
Über die Wirkungsinversion bei Fett-Antioxygenen. I. Mitt. Vergleich zwischen dem Verhalten tierischer und pflanzlicher Fette gegenüber Antioxygenen.
Z. Lebensmittel-Unters. und -Forsch. 108 (1958), 317;
50. Heimann, W., und H. von Pezold:
Über die Wirkungsinversion bei Fett-Antioxygenen. II. Mitt. Nähere Untersuchungen über die Wirkungsinversion des α -Tokopherols.
Z. Lebensmittel-Unters. und -Forsch. 111 (1959), 1;
51. Heimann, W., und F. Reiff:
Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und antioxygener Wirkung bei Flavonolen.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 55 (1953), 451;

52. Holman, R.T., W.O. Lundberg, W.M. Laner and G.O. Burr:
Spectrophotometric studies of the
oxidation of fats.
J. Am. Oil Chem. Soc. 67 (1945) 1285,
1386;
53. Jennings, W.G. and R.E. Wrolstad:
Volatile constituents of black pepper.
J. Food Sci. 26 (1961), 499;
54. Jennings, W.G. and R.E. Wrolstad:
Volatile constituents of black pepper.
III. The monoterpene hydrocarbon.
J. Food Sci. 30 (1965), 274;
55. Karplyuk, J.A.:
Voprosy pitan 18 No. 4 (1959), 24;
Voprosy pitan 19 No. 1 (1960), 67;
Zit. in (25)
56. Kaufmann, H.P.:
Analyse der Fette und Fettprodukte.
I. Allgemeiner Teil.
Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-
Heidelberg 1958;
57. Kaufmann, H.P., und A.W. El Baya:
Pro- und Antioxydantien auf dem Fett-
gebiet. XXI Phenolische Verbindungen
pflanzlichen Ursprungs.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 69
(1967), 236;
58. Kaufmann, H.P., J.G. Thieme und F. Volbert:
Der Nachweis der Raffination von
Schweineschmalz: Das UV-Absorptions-
spektrum.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 58
(1956), 505, 995, 1046;

59. Kaufmann, H.P., H. Garloff und K.G. Yekundi:
Pro- und Antioxydation auf dem Fett-
gebiet. V. Über natürlich vorkommende
Antioxydantien. 4. Mitteilung.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 64 (1962),
309; .
60. Kinumaki, T., and K. Tabei:
Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 20 (1954),
539;
Zit. in (25);
61. Klose, A.A., E.P. Mecchi and H.L. Hanson:
Use of antioxydants in the frozen
storage of turkeys.
Food Technol. 6 (1952), 308;
62. Kolle, W., K. Laubenheimer und H. Vollmer:
Untersuchungen über die antibakterielle
Wirkung von Knoblauch und Zwiebel.
Wissenschaftl. Woche Frankfurt 3
(1934), 1;
63. Kraybill, H.R., L.R. Dugan, B.W. Beadle and F.C. Vibrans:
Butylated hydroxyanisole as an anti-
oxidant for animal fats.
J. Am. Oil Chem. Soc. 26 (1949), 449;
64. Kurth, E.F., and F.L. Chan:
J. Am. Oil Chem. Soc. 28 (1951), 433;
Zit. in (57);
65. Kwapniewski, Z., A. Rutkowski und J. Sliwick:
Der Einfluß einiger Aminosäuren auf
die Autoxydation von Fetten.
J. Am. Oil Chem. Soc. 40 (1963), 20;
Ref.: Fette, Seifen, Anstrichmittel 66
(1964), 720;

66. Lea, C.H.: Influence of the tissue oxidases on rancidity, oxidation of the fat of bacon.
J. Soc. Chem. Ind. (London) 56 (1937), 376;
67. Lea, C.H., and R.J. Ward: Relative antioxidant activities of the seven tokopherols.
J. Sci. Food Agric. 10 (1959), 537;
68. Lew, J.T., and A.L. Tappel: Antioxidant and synergist inhibition of hematin-catalyzed oxidative fat rancidity.
Food Technol. 10 (1956), 285;
69. Lineweaver, H., J.D. Anderson and H.L. Hanson: Effect of antioxidant on rancidity development in frozen creamed turkey.
Food Technol. 6 (1952), 1;
70. Lőránt, B.: Zur thermischen Stabilität von Antioxydantien.
Nahrung 12 (1968), 425;
71. Lundberg, W.O.: Autoxidation.
J. Am. Oil Chem. Soc. 31 (1954), 523;
72. Lundberg, W.O.: Autoxidation and antioxidants, Vol. I, S. 405.
Interscience Publishers, John Wiley and sons, New York-London 1961;

73. Mahon, J.H., and R.A. Chapman:

The relative rates of destruction
of propyl gallate and butylated
hydroxyanisole in oxidizing lard.

J. Am. Oil Chem. Soc. 30 (1953), 34;

74. Marvel, C.S.:

Patents U.S. 2.047.642 (1936);

Zit. in (25);

75. Matsushashi, T.:

Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 20 (1954),
497;

Zit. in (25);

76. Maveety, D.J.:

Correlation of keeping properties of
shortenings with keeping quality of
biscuits.

Oil and soap 23 (1946), 25;

77. Metzl, F.:

Beitrag zur antioxydativen Wirkung von
Gewürzen und Gewürzextrakten in tieri-
schen Fetten.

Vet. Med. Diss., München 1966;

78. Michel, H.J.:

Zur Kenntnis einiger Flavonoide aus
Rosmarinus officinalis L.

Rer. Nat. Diss., Würzburg 1968;

79. Mohr, W., und A. Arbes:

Ist Trimethylamin die Ursache des
Fischigwerdens einer Butter?

Fette, Seifen, Anstrichmittel 41
(1939), 678;

80. Oštrić-Matijašević, B.:

Isolierung von antioxydierenden Kompo-
nenten zur Stabilisierung von Fett und
Fleisch.

Technologija mesa 4 (1963), 195;

81. Pardun, H.: Analyse der Fette und Fettbegleitstoffe. In: Fette und Lipide, Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. IV. Gesamted.: J. Schormüller. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1960;
82. Palitzsch, A., H. Schulze, F. Metzl und H. Baas: Untersuchungen über die Wirkung von Naturgewürzen, Gewürzextrakten, ätherischen Ölen, Extraktionsrückständen und synthetischen Antioxydantien auf den Abbau von Schweinefett und Modell-Lipiden. I. Mitt. Wirkung von Naturgewürzen und Gewürzextrakten auf Schweinefett. Fleischwirtschaft 49 (1969), 1349;
83. Paquot, C.: Über die chemische Konstitution eines aus Rosmarin extrahierten Produkts mit antioxydativer Wirkung. Pharmaz. Ztg. 109 (1964), 1690;
84. Patton, S., and D.V. Josephson: A method for determining significance of volatile flavor compounds in foods. Food Res. 23 (1957), 316;
85. Penketh, G.E.: J. Appl. Chem. 7 (1957), 512; Zit. in (21);
86. Pestemer, M.: Anleitung zum Messen von Absorptionsspektren im Ultraviolett und Sichtbaren. Thieme Verlag Stuttgart 1964;

87. Pezold v., H.: Prooxydantien. In: Fette und Lipide. Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. IV. Gesamted.: J. Schormüller. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1969;
88. Pezold v., H.: Verderben und Vorratshaltung von Fetten und Fettprodukten. In: Fette und Lipide. Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. IV. Gesamted.: J. Schormüller. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1969;
89. Pokorny, J., und M. Pazlar: Einfluß von Hämatin und Hämin auf die Autoxydation von Schweineschmalz im wasserfreien Milieu. Nahrung 11 (1967), 903;
90. Pratt, D.E., and B.M. Watts: The antioxidant activity of vegetable extrakts. I. Flavone Aglycones. J. Food Sci. 29 (1964), 27;
91. Privett, O.S., C. Nickell, W.O. Lundberg and P.D. Boyer: Products of the lipoxidase catalyzed oxidation of sodium linoleate. J. Am. Oil Chem. Soc. 32 (1955), 505;
92. Rac, M., und B. Oštrić.: Rev. Franc. Corps Gras 2 (1955), 796; Zit. in (80);
93. Raeithel, H.: Fettverderb und Antioxydantien. Fette, Seifen, Anstrichmittel 57 (1955), 799;

94. Ramaswamy, T.S., and B.N. Ranarjee:
Vegetable dyes as antioxidants for
vegetable oils.
Ann. Biochem. and Exptl. Med. (India)
8 (1948), 55;
95. Reiff, J.S., and A.H. Free:
J. Agr. Food Chem. 7 (1959), 55;
Zit. in (25);
96. Rothe, M., G. Wölm und J. Voigt:
Fettveränderung in Getreideprodukten
und ihr analytischer Nachweis.
Nahrung 11 (1967), 149;
97. Russell, G.F., and W.G. Jennings:
Constituents of black pepper, some
oxygenated compounds.
J. Agr. Food Chem. 17 (1969), 1107;
98. Scheibe, W.:
Über die antibiotische Wirkung des
Knoblauchs.
Zit. in (22);
99. Schwartz, M.G. and B.M. Watts:
Application of the thiobarbituric
acid test as a quantitative measure of
deterioration in cooked oysters.
Food Res. 22 (1957), 76;
100. Sedláček, B.A.J.:
Untersuchungen über das Ranzigwerden
von Fetten mit Hilfe UV-spektrophoto-
metrischer und anderer Methoden.
Nahrung 8 (1964), 176;
101. Sedláček, B.A.J.:
Studium von UV-Spektren flüchtiger Pro-
dukte, die bei der thermischen Oxyda-
tion und Autoxydation von Fetten ent-
stehen.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 68 (1966),
725;

102. Sedláček, B.A.J.: Anwendung einiger Antioxydantien zur Stabilisierung von Ölen. 2. Mitt. Bei der Autoxydation entstehende flüchtige Produkte.
Nahrung 12 (1968), 727;
103. Sedláček, B.A.J.: Studium der UV-Spektren oxydierter Fette.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 70 (1968), 80;
104. Sethi, S.C., and J.S. Aggarwal:
Stabilization of edible fats by condiments or spices.
Nature 166 (1950), 518;
105. Siddiqi, A.M., and A.L. Tappel:
Comparison of some lipoxidases and their mechanisms of action.
J. Am. Oil Chem. Soc. 34 (1957), 529;
106. Sims, R.J., and L. Hilfman:
J. Am. Oil Chem. Soc. 33 (1956), 381;
Zit. in (25);
107. Souci, S.W., und E. Mergenthaler:
Weitere chemische Zusatzstoffe. In: Die Bestandteile der Lebensmittel. Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. I, Gesamted.: Josef Schormüller. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New-York 1965;
108. Staesche, K.: Gewürze. In: Alkaloidhaltige Genußmittel, Gewürze, Kochsalz. Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. VI, Gesamted.: J. Schormüller. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1970;

109. Stahl, E.: Dünnschichtchromatographie.
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-
New York 1967;
110. Stojscheff, M.: Über einige qualitätsbestimmende phy-
siko-chemische Eigenschaften der zur
Schmalzgewinnung dienenden Rohfette.
Nahrung 8 (1964), 591;
111. Stuckey, B.N.: Antioxidants. In: Lipids and their
oxidation.
Westport, Conn.: AVJ Publ. Co 1962;
112. Sumiki, Y., S. Tamura und K. Satake:
Studien über die Hemmung der Autoxy-
dation von Ölen und Fetten. I. Über den
Einfluß schwefelhaltiger Verbindungen
auf die Autoxydation des Methyloleats.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 57 (1955),
141;
113. Tai-Wan, K., and B.M. Watts:
Determination of malonaldehyde by ul-
traviolet spectrophotometry.
J. Food Sci. 28 (1963), 627;
114. Tappel, A.L.: Biocatalysts: Lipoxidase and hematin
compounds. In: Autoxidation and Anti-
oxidants. Hrsg. von W.O. Lundberg. Bd.
I.
New York-London: Interscience Publishers
Inc. 1961/1962;
115. Tappel, A.L.: Hematin compounds and lipoxidase as
biocatalysts. In: Lipids and their
oxidation. Hrsg. von H.W. Schultz,
E.A. Day and R.O. Sinnhuber, S. 122,
Westport, Conn.: The AVJ Publ. Co. Inc.
1962;

116. Täufel, K.: Sinn und Grenzen der Verderbenheitsnachweise für Fette.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 40 (1938), 179;
117. Täufel, K., Cl. Franzke und G. Heder:
Zur Wirkungsweise des Chlorophylls bei der Autoxydation olefinischer Fette.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 61 (1959), 1225;
118. Täufel, K., und F. Linow:
Die Sauerstoffaufnahme durch Methyl-oleat in Gegenwart von Citronensäure und einigen ihrer Ester.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 65 (1963), 795;
119. Täufel, K., und F. Linow:
Die Wirkung von Bleicherden bei der Autoxydation olefinischer Fette. 2. Mitt. Verhalten der kombiniert mit Bleicherden und Metallinaktivatoren behandelten metallhaltigen olefinischen Fetten.
Nahrung 7 (1963), 399;
120. Täufel, K., und H. Rothe:
Zum Chemismus der Autoxydation olefinischer Fette. II. Zur Wirkungsweise der Fett-Pro[•] und Antioxygene.
Angew. Chem. 61 (1949), 84;
121. Täufel, K., und R. Vogel:
Filtrierpapier-Test zum Nachweis peroxydischer Verbindungen.
Fette, Seifen, Anstrichmittel 57 (1955), 393;

122. Watts, B.M.: Polyphosphates as synergistic anti-oxidants.
J. Am. Oil Chem. Soc. 27 (1950), 48;
123. Watts, B.M. Oxidative rancidity and discoloration in meats.
Advanc. Food Res. 2 (1954), 1;
124. Wenkert, E., A. Fuchs and J.D. Mc Chesney:
Chemical artifacts from the family labiatae.
J. Org. Chem. 30 (1965), 2931;
125. Wheeler, D.H.: Peroxide formation as a measure of autoxidative deterioration.
Oil and soap 9 (1932), 89;
126. Wolff, J.P.: Etude spectrophotometrique du rancissement des huiles.
Rev. Franc. Corps Gras 1 (1954), 214;
127. Woller, R. und M. Nagy:
Veränderungen an Schweineschmalz während der Lagerung. 2. Mitt. Der Einfluß von Temperatur und Licht.
Fleischwirtschaft 48 (1968), 1052;
128. Woller, R., und M. Nagy:
Veränderungen an Schweineschmalz während der Lagerung. 3. Mitt.
Fleischwirtschaft 49 (1969), 216;
129. Yanishlieva, N., A. Popov und M. Gardev:
Beurteilung des Oxydationszustandes technischer Lecithine.
Nahrung 14 (1970), 203;

130. Younathan, M.T., and B.M. Watts:

Relationship of meat pigments to
lipid oxidation.

Food Res. 24 (1959), 728;

An dieser Stelle erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. L. Kotter für die Überlassung des Themas sowie des Arbeitsplatzes herzlich zu danken.

Mein Dank gilt ebenso Herrn Priv. Doz. Dr. Dr. H. Schulze und Herrn Dr. A. Palitzsch für die vielen Anregungen und die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Ferner bin ich Herrn Prof. Dr. L. Hörhammer und Herrn Prof. Dr. H. Wagner sowie Herrn Akad. Oberrat Dr. J. Hölzl vom Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München für die freundliche Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Nicht zuletzt möchte ich Frau Dr. H. Baas für die jederzeit freundliche Hilfe bei der technischen Durchführung der Untersuchungen meinen Dank aussprechen.

L e b e n s l a u f

Am 11. Mai 1944 wurde ich als Tochter des Kaufmanns Kurt Lorenz und dessen Ehefrau Elfriede, geb. Wieland, in Obergünzburg (Allgäu) geboren.

Nach dem Besuch der dortigen Volksschule wechselte ich 1954 an das Mädchenrealgymnasium nach Kaufbeuren über, wo ich 1963 das Abitur ablegte.

Im Wintersemester desselben Jahres schrieb ich mich an der Universität München für das Studium der Tiermedizin ein, das ich im November 1968 mit dem Staatsexamen abschloß. Im März 1969 erhielt ich die Bestallung als Tierärztin.

Seit November 1970 bin ich am Institut für Nahrungsmittelkunde der Tierärztlichen Fakultät München als wissenschaftliche Mitarbeiterin tätig.

